

*De ziua ta, cu toată
dragostea!*

23.03.1984

WZaE

TEHNOLOGIA ACOPERIRILOR ORGANICE

VOL. I

Seria „Tehnologie chimică“

Veri 2

Redactor: Ing. Leslie Stinson
Tehnoredactor: Valeriu Alotescu
Corector: Valeriu Alotescu

Imprimărie: 22 09 1984 Edit. de tip. 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000, 1001, 1002, 1003, 1004, 1005, 1006, 1007, 1008, 1009, 1010, 1011, 1012, 1013, 1014, 1015, 1016, 1017, 1018, 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1024, 1025, 1026, 1027, 1028, 1029, 1030, 1031, 1032, 1033, 1034, 1035, 1036, 1037, 1038, 1039, 1040, 1041, 1042, 1043, 1044, 1045, 1046, 1047, 1048, 1049, 1050, 1051, 1052, 1053, 1054, 1055, 1056, 1057, 1058, 1059, 1060, 1061, 1062, 1063, 1064, 1065, 1066, 1067, 1068, 1069, 1070, 1071, 1072, 1073, 1074, 1075, 1076, 1077, 1078, 1079, 1080, 1081, 1082, 1083, 1084, 1085, 1086, 1087, 1088, 1089, 1090, 1091, 1092, 1093, 1094, 1095, 1096, 1097, 1098, 1099, 1100, 1101, 1102, 1103, 1104, 1105, 1106, 1107, 1108, 1109, 1110, 1111, 1112, 1113, 1114, 1115, 1116, 1117, 1118, 1119, 1120, 1121, 1122, 1123, 1124, 1125, 1126, 1127, 1128, 1129, 1130, 1131, 1132, 1133, 1134, 1135, 1136, 1137, 1138, 1139, 1140, 1141, 1142, 1143, 1144, 1145, 1146, 1147, 1148, 1149, 1150, 1151, 1152, 1153, 1154, 1155, 1156, 1157, 1158, 1159, 1160, 1161, 1162, 1163, 1164, 1165, 1166, 1167, 1168, 1169, 1170, 1171, 1172, 1173, 1174, 1175, 1176, 1177, 1178, 1179, 1180, 1181, 1182, 1183, 1184, 1185, 1186, 1187, 1188, 1189, 1190, 1191, 1192, 1193, 1194, 1195, 1196, 1197, 1198, 1199, 1200, 1201, 1202, 1203, 1204, 1205, 1206, 1207, 1208, 1209, 1210, 1211, 1212, 1213, 1214, 1215, 1216, 1217, 1218, 1219, 1220, 1221, 1222, 1223, 1224, 1225, 1226, 1227, 1228, 1229, 1230, 1231, 1232, 1233, 1234, 1235, 1236, 1237, 1238, 1239, 1240, 1241, 1242, 1243, 1244, 1245, 1246, 1247, 1248, 1249, 1250, 1251, 1252, 1253, 1254, 1255, 1256, 1257, 1258, 1259, 1260, 1261, 1262, 1263, 1264, 1265, 1266, 1267, 1268, 1269, 1270, 1271, 1272, 1273, 1274, 1275, 1276, 1277, 1278, 1279, 1280, 1281, 1282, 1283, 1284, 1285, 1286, 1287, 1288, 1289, 1290, 1291, 1292, 1293, 1294, 1295, 1296, 1297, 1298, 1299, 1300, 1301, 1302, 1303, 1304, 1305, 1306, 1307, 1308, 1309, 1310, 1311, 1312, 1313, 1314, 1315, 1316, 1317, 1318, 1319, 1320, 1321, 1322, 1323, 1324, 1325, 1326, 1327, 1328, 1329, 1330, 1331, 1332, 1333, 1334, 1335, 1336, 1337, 1338, 1339, 1340, 1341, 1342, 1343, 1344, 1345, 1346, 1347, 1348, 1349, 1350, 1351, 1352, 1353, 1354, 1355, 1356, 1357, 1358, 1359, 1360, 1361, 1362, 1363, 1364, 1365, 1366, 1367, 1368, 1369, 1370, 1371, 1372, 1373, 1374, 1375, 1376, 1377, 1378, 1379, 1380, 1381, 1382, 1383, 1384, 1385, 1386, 1387, 1388, 1389, 1390, 1391, 1392, 1393, 1394, 1395, 1396, 1397, 1398, 1399, 1400, 1401, 1402, 1403, 1404, 1405, 1406, 1407, 1408, 1409, 1410, 1411, 1412, 1413, 1414, 1415, 1416, 1417, 1418, 1419, 1420, 1421, 1422, 1423, 1424, 1425, 1426, 1427, 1428, 1429, 1430, 1431, 1432, 1433, 1434, 1435, 1436, 1437, 1438, 1439, 1440, 1441, 1442, 1443, 1444, 1445, 1446, 1447, 1448, 1449, 1450, 1451, 1452, 1453, 1454, 1455, 1456, 1457, 1458, 1459, 1460, 1461, 1462, 1463, 1464, 1465, 1466, 1467, 1468, 1469, 1470, 1471, 1472, 1473, 1474, 1475, 1476, 1477, 1478, 1479, 1480, 1481, 1482, 1483, 1484, 1485, 1486, 1487, 1488, 1489, 1490, 1491, 1492, 1493, 1494, 1495, 1496, 1497, 1498, 1499, 1500, 1501, 1502, 1503, 1504, 1505, 1506, 1507, 1508, 1509, 1510, 1511, 1512, 1513, 1514, 1515, 1516, 1517, 1518, 1519, 1520, 1521, 1522, 1523, 1524, 1525, 1526, 1527, 1528, 1529, 1530, 1531, 1532, 1533, 1534, 1535, 1536, 1537, 1538, 1539, 1540, 1541, 1542, 1543, 1544, 1545, 1546, 1547, 1548, 1549, 1550, 1551, 1552, 1553, 1554, 1555, 1556, 1557, 1558, 1559, 1560, 1561, 1562, 1563, 1564, 1565, 1566, 1567, 1568, 1569, 1570, 1571, 1572, 1573, 1574, 1575, 1576, 1577, 1578, 1579, 1580, 1581, 1582, 1583, 1584, 1585, 1586, 1587, 1588, 1589, 1590, 1591, 1592, 1593, 1594, 1595, 1596, 1597, 1598, 1599, 1600, 1601, 1602, 1603, 1604, 1605, 1606, 1607, 1608, 1609, 1610, 1611, 1612, 1613, 1614, 1615, 1616, 1617, 1618, 1619, 1620, 1621, 1622, 1623, 1624, 1625, 1626, 1627, 1628, 1629, 1630, 1631, 1632, 1633, 1634, 1635, 1636, 1637, 1638, 1639, 1640, 1641, 1642, 1643, 1644, 1645, 1646, 1647, 1648, 1649, 1650, 1651, 1652, 1653, 1654, 1655, 1656, 1657, 1658, 1659, 1660, 1661, 1662, 1663, 1664, 1665, 1666, 1667, 1668, 1669, 1670, 1671, 1672, 1673, 1674, 1675, 1676, 1677, 1678, 1679, 1680, 1681, 1682, 1683, 1684, 1685, 1686, 1687, 1688, 1689, 1690, 1691, 1692, 1693, 1694, 1695, 1696, 1697, 1698, 1699, 1700, 1701, 1702, 1703, 1704, 1705, 1706, 1707, 1708, 1709, 1710, 1711, 1712, 1713, 1714, 1715, 1716, 1717, 1718, 1719, 1720, 1721, 1722, 1723, 1724, 1725, 1726, 1727, 1728, 1729, 1730, 1731, 1732, 1733, 1734, 1735, 1736, 1737, 1738, 1739, 1740, 1741, 1742, 1743, 1744, 1745, 1746, 1747, 1748, 1749, 1750, 1751, 1752, 1753, 1754, 1755, 1756, 1757, 1758, 1759, 1760, 1761, 1762, 1763, 1764, 1765, 1766, 1767, 1768, 1769, 1770, 1771, 1772, 1773, 1774, 1775, 1776, 1777, 1778, 1779, 1780, 1781, 1782, 1783, 1784, 1785, 1786, 1787, 1788, 1789, 1790, 1791, 1792, 1793, 1794, 1795, 1796, 1797, 1798, 1799, 1800, 1801, 1802, 1803, 1804, 1805, 1806, 1807, 1808, 1809, 1810, 1811, 1812, 1813, 1814, 1815, 1816, 1817, 1818, 1819, 1820, 1821, 1822, 1823, 1824, 1825, 1826, 1827, 1828, 1829, 1830, 1831, 1832, 1833, 1834, 1835, 1836, 1837, 1838, 1839, 1840, 1841, 1842, 1843, 1844, 1845, 1846, 1847, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852, 1853, 1854, 1855, 1856, 1857, 1858, 1859, 1860, 1861, 1862, 1863, 1864, 1865, 1866, 1867, 1868, 1869, 1870, 1871, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887, 1888, 1889, 1890, 1891, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902, 1903, 1904, 1905, 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, 1913, 1914, 1915, 1916, 1917, 1918, 1919, 1920, 1921, 1922, 1923, 1924, 1925, 1926, 1927, 1928, 1929, 1930, 1931, 1932, 1933, 1934, 1935, 1936, 1937, 1938, 1939, 1940, 1941, 1942, 1943, 1944, 1945, 1946, 1947, 1948, 1949, 1950, 1951, 1952, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 217

Redactor. ing. **Cecilia Simion**
Tehnoredactor: **Valeriu Morărescu**
Coperta și supracoperta: **Victor Mașek**

Bun de tipar 22 09 1981. Coli de tipar 14,5. C. Z. 667.7



Tiparul executat sub comanda
nr 425 la
Intreprinderea poligrafică
„13 Decembrie 1918”,
str. Grigore Alexandrescu nr. 89—97
București,
Republica Socialistă România

P R E F A Ț A

Producția de materiale peliculogene, cunoscute mai ales sub denumirea de lacuri și vopsele, este o ramură importantă a industriei de producere și prelucrare a materialelor plastice. Produsele respective sînt folosite de toate ramurile industriei în protejarea metalului, a lemnului, materialelor de construcții, materialelor plastice împotriva distrugerii lor premature prin coroziune sub acțiunea intemperiilor, a agenților chimici agresivi.

Se conferă, de asemenea, un aspect estetic plăcut, important în anumite utilizări ale produselor vopsite (ca de exemplu : articole electrocasnice, automobile).

Dezvoltarea impetuoasă a acestei industrii în țara noastră în ultimii ani și completa sa reînnoire tehnologică și sortimentală în concordanță cu multiplele utilizări, cu cerințele sporite de protecție, cu noua bază de materii prime a impus realizarea unei lucrări care să pună la dispoziția personalului cu studii superioare din industriile producătoare și consumatoare cunoștințele necesare pentru mai buna înțelegere a structurii acestor produse, a tehnologiilor de fabricare și utilizare, a proprietăților și domeniilor lor de utilizare.

Lucrarea cuprinde două volume.

În volumul întâi sînt caracterizate materiile prime principale, rolul lor în fabricarea și utilizarea produselor finite. Deasemenea, sînt descrise metodele specifice de analiză și de caracterizare a acestor materii prime, a principalilor intermediari și a lacurilor și vopselelor.

Dezvoltarea bazei de materii prime, care face în special obiectul primului volum, este de o importanță deosebită pentru lacuri și vopsele și a condus la o adevărată explozie sortimentală și la modificarea completă a acestor produse în ultimii ani, această tendință de dinamism și modernizare păstrîndu-se în continuare.

În lucrare se fac referiri la materiile prime produse la noi în țară, ca rezultat al cercetărilor științifice proprii.

Sperăm că lucrarea va asigura o orientare a celor ce își desfășoară activitatea în producție, în cercetare, ca producători sau utilizatori de lacuri și vopsele și va fi un material de lucru și un punct de pornire pentru acei ce doresc să contribuie la dezvoltarea acestei ramuri industriale la nivelul cel mai înalt al tehnicii mondiale.

Autorii

1. Noțiuni fundamentale în industria și tehnologia acoperirilor organice	11		
1.1. Aspecte generale	11		
1.2. Componenti structurali	12		
1.3. Procesul de reticulare-uscarea	14		
1.4. Forme de prezentare	17		
1.5. Legături primare și secundare	19		
1.5.1. Legături primare sau chimice	20		
1.5.2. Forțe de legături secundare	23		
1.6. Energia de coeziune	28		
1.7. Structura formulării	29		
2. Structura și proprietățile polimerilor	31		
2.1. Noțiuni introductive	31		
2.2. Chimia reacțiilor de polimerizare	33		
2.2.1. Funcționalitatea	33		
2.2.2. Policondensarea	37		
2.2.3. Polimerizarea prin adiție	47		
2.3. Greutatea moleculară a polimerilor	61		
2.3.1. Greutatea moleculară medie	61		
2.3.2. Curba de distribuție	63		
2.3.3. Structura lanțului polimeric	63		
2.4. Polimerizarea în industrie	64		
2.4.1. Policondensarea	64		
2.4.2. Polimerizarea prin adiție	65		
2.5. Influența structurii moleculare asupra proprietăților polimerilor	69		
3. Pigmenți	72		
3.1. Introducere	72		
3.2. Proprietățile pigmentilor	73		
3.2.1. Culoarea	73		
3.2.2. Putere de colorare și putere de acoperire	80		
3.2.3. Forma și mărimea particulelor	81		
3.2.4. Indicele de absorbție de ulei	82		
3.2.5. Concentrația volumetrică a pigmentului	82		
3.2.6. Rezistența la lumină	83		
3.2.7. Rezistența la intemperii	84		
3.2.8. Rezistența la acizi, alcalii, solvenți și la temperatură	84		
3.2.9. Conținutul de substanțe solubile în apă și pH-ul pigmentului	87		
3.2.10. Capacitatea de dispersare a pigmentilor în lianți	88		
3.3. Pigmenți anorganici	88		
3.3.1. Bioxidul de titan	89		
3.3.2. Oxidul de zinc sau albul de zinc	90		
3.3.3. Litoponul	91		
3.3.4. Alți pigmenți albi	92		
3.3.5. Pigmenți pe bază de cromati	92		
3.3.6. Pigmenți pe bază de cadmiu, mercur	95		
3.3.7. Pigmenți pe bază de oxizi de fier	96		
3.3.8. Pigmenți albaștri și violeti	97		
3.3.9. Pigmenți verzi	98		
3.3.10. Pigmenți negri	99		
3.4. Pigmenți metalici	100		
3.4.1. Pulberea de zinc	100		
3.4.2. Aluminu pulbere și pastă	100		
3.4.3. Bronzuri	101		
3.4.4. Alți pigmenți metalici	101		
3.5. Pigmenți anticorozivi	102		
3.5.1. Protecția anticorozivă	102		
3.5.2. Miniu de plumb	102		
3.5.3. Alți pigmenți anticorozivi cu conținut de plumb	103		
3.5.4. Fosfați anticorozivi	103		
3.5.5. Alți pigmenți anticorozivi	104		
3.5.6. Compararea eficacității pigmentilor anticorozivi	104		
3.6. Pigmenți speciali	104		
3.6.1. Pigmenți antivegetativi	104		
3.6.2. Pigmenți termoincandescenți	105		
3.6.3. Pigmenți sedefați	105		
3.6.4. Pigmenți luminescenți	105		
3.7. Pigmenți organici	105		
3.7.1. Generalități	105		
3.7.2. Pigmenți azoici	106		
3.7.3. Pigmenți de ftalocianină	111		
3.7.4. Pigmenți organici policiclici	112		
3.8. Materiale de umplutură	116		
3.9. Preparate din pigmenți	117		
4. Solvenți și diluanți	119		
4.1. Noțiuni introductive	119		
4.2. Solubilitatea polimerilor	119		
4.2.1. Procesul de dizolvare	119		
4.2.2. Structura polimerilor și solubilitatea	120		
4.2.3. Soluții	120		
4.2.4. Solvent și dizolvat	122		
4.2.5. Configurația lanțurilor dizolvate	122		
4.3. Proprietăți generale	124		
4.3.1. Puterea de dizolvare	124		
4.3.2. Punctul de fierbere	125		
4.3.3. Punctul de aprindere și inflamabilitatea	126		
4.3.4. Toxicitatea	126		

4.3.5. Coroziunea	127	7.2.1. Substanțe care ușurează dispersarea	174
4.3.6. Culoarea	128	7.2.2. Substanțe care împiedică depunerea pigmentilor	176
4.3.7. Miros	128	7.2.3. Substanțe antioxidante ..	176
4.4. Parametrii de solubilitate în formarea peliculei	128	7.2.4. Substanțe care reglează rezistivitatea produsului	177
4.4.1. Termodinamica soluțiilor de polimeri	128	7.2.5. Substanțe antispumante ..	177
4.4.2. Influența legăturii de hidrogen	131	7.2.6. Substanțe care reglează viscozitatea	178
4.4.3. Amestecul de solvenți	133	7.2.7. Substanțe stabilizante	178
4.4.4. Viscositatea și puterea de solubilitate	133	7.3. Aditivi necesari formării peliculelor	179
4.5. Efectul volatilității solventului asupra proprietăților peliculei..	134	7.3.1. Sicativi	179
4.5.1. Volatilitatea și viteza de evaporare	134	7.3.2. Agenți antifloculanți	181
4.5.2. Efectul solventului volatil asupra proprietăților peliculei	136	7.3.3. Agenți pentru întindere	182
4.6. Solvenți tipici	137	7.4. Aditivi care îmbunătățesc caracteristicile peliculei	182
4.6.1. Generalități	137	7.4.1. Agenți matizanți	182
4.6.2. Solvenți hidrocarbonați	138	7.4.2. Agenți pentru creșterea durității	184
4.6.3. Solvenți oxigenați	145	7.4.3. Agenții antistatici	184
4.6.4. Hidrocarburi clorurate ..	151	7.4.4. Agenți absorbanti ai razelor ultraviolete	184
4.6.5. Nitroparafine	152	7.4.5. Aditivi ignifugi	186
5. Plastifianți	155	7.4.6. Agenți de creșterea aderenței	186
5.1. Introducere	155	7.4.7. Agenți anticorozivi.....	186
5.2. Caracteristici principale	156	8. Proprietăți mecanice și viscoelastice	187
5.3. Puterea de dizolvare	156	8.1. Introducere	187
5.4. Compatibilitatea	158	8.1.1. Grosimea peliculei	188
5.5. Mecanismul plastifierii	159	8.1.2. Timpul de uscare	188
5.5.1. Durata plastifierii	160	8.1.3. Pelicula liberă	189
5.5.2. Efectul volumetric	160	8.2. Considerații teoretice	189
5.5.3. Temperatura stării sticloase	160	8.2.1. Tensiunea, efortul de deformare și modulul	189
5.6. Evaluarea plastifiantilor	162	8.2.2. Spectrul mecanic al peliculei	192
5.6.1. Rezistența la rupere și elongația	163	8.2.3. Diagrama tensiune-deformare	193
5.6.2. Flexibilitatea la temperatura joasă	164	8.2.4. Fluaajul	194
5.6.3. Volatilitatea	164	8.2.5. Tensiunea de relaxare	195
5.6.4. Exudarea	164	8.3. Influența structurii și a compoziției asupra proprietăților mecanice ale acoperirilor.....	196
5.6.5. Flamabilitatea	164	8.3.1. Compoziția liantului	196
5.6.6. Extracția plastifiantului ..	165	8.3.2. Greutatea moleculară	197
5.7. Plastifiere internă	165	8.3.3. Pigmentarea.....	198
5.8. Tipuri de plastifianți	165	8.4. Valorile tensiunilor la rupere și proprietățile acoperirilor	199
5.8.1. Uleiul de ricin	165	8.4.1. Tensiunea și deformarea acoperirilor organice	201
5.8.2. Plastifianți esterii	166	8.4.2. Relaxarea peliculei	202
5.8.3. Plastifianți polimeri	167	8.4.3. Efectul vitezei de determinare	202
6. Dispersarea pigmentilor	168	8.4.4. Efectul plastifiantilor	203
6.1. Parametrii fizici ai particulelor	168	8.4.5. Efectul pigmentilor	204
6.2. Parametrii fizici ai dispersiilor..	170	8.4.6. Efectul tensiunilor interne..	205
6.3. Stabilirea compoziției optime a amestecului supus dispersării	171	8.4.7. Abraziunea și proprietățile elastice	206
6.4. Finisarea maselor dispersate....	173		
7. Substanțe ajutătoare	174		
7.1. Generalități.....	174		
7.2. Aditivi care ușurează fabricarea vopselelor	174		

9. Metode de analiză	207	9.4.2. Durata de uscare	219
9.1. Introducere	207	9.4.3. Măsurarea grosimii peliculei	220
9.2. Determinarea proprietăților optice	209	9.4.4. Duritatea	220
9.2.1. Luciul	209	9.4.5. Rezistența la abraziune....	221
9.2.2. Măsurarea culorii	210	9.4.6. Aderența	222
9.2.3. Puterea de acoperire	214	9.4.7. Flexibilitate, elasticitate, rezistență la lovire	222
9.2.4. Puterea de colorare	215	9.5. Proprietăți chimice ale peliculei	223
9.3. Proprietăți fizice	216	9.5.1. Rezistența la apă și produse chimice	223
9.3.1. Greutate specifică, densitate	216	9.5.2. Rezistența la căldură și la foc	225
9.3.2. Viscositate, consistență ..	217	9.5.3. Rezistența la biodegradare a peliculelor	225
9.3.3. Finețea. Gradul de dispersare	218	9.5.4. Rezistența la intemperii....	226
9.4. Proprietăți mecanice ale peliculei	219	10. Culoarea acoperirilor	227
9.4.1. Pregătirea peliculelor pentru încercări	219		

LISTA DE SIMBOLURI

K	— constanta lui Boltzmann
f	— funcționalitatea
GP	— grad de polimerizare
p	— grad de extindere al reacției
K_a, K_a	— constante de viteză
v	— viteza de polimerizare
$\bar{x}_n$	— numărul mediu al gradului de polimerizare
$\bar{x}_w$	— greutatea medie a gradului de polimerizare
E	— modulul de elasticitate a lui Young [dyne/cm ²]
F	— forța [dyne]
F_s	— fricțiunea de alunecare [dyne.cm ²]
G	— modulul de forfecare [dyne/cm ²]
$J(t)$	— complianța fluajului — inversul modulului de elasticitate — , respectiv deformarea în timp la sarcină constantă [cm ² /dyne]
M	— greutatea moleculară [g/mol]
M_c	— greutatea moleculară între legăturile de reticulare [g]
P	— încărcarea, greutatea [dyne/cm ²]
R	— constanta gazelor [ergi/K]
S_0	— unitatea de suprafață
T	— temperatura absolută [K]
T_g	— temperatura de tranziție cristalină [K]
f	— forța aplicată pe unitate de suprafață elastică netensionată [kgf/cm ²]
n	— numărul de molecule ale lanțurilor reticulate pe unitate de volum [cm ⁻³]
α	— lungimea tensionată împărțită la lungimea netensionată $I_0 + \Delta L/I_0 = 1 + \gamma$
γ	— deformarea elongației sau alungirea relativă $\Delta L/L_0$
γ_0	— deformarea la încetarea tensiunii
γ_t	— deformarea la timpul t
ϵ	— eficiența reticulării, raportul dintre densitatea de reticulare reală și cea teoretică
η	— viscozitatea [dyne.s/cm ²]
δ'	— timp de întârziere
ν	— raportul dintre contracția laterală și elongația longitudinală
ρ	— densitatea [g/cm ³]
σ	— rezistența la tracțiune [dyne/cm ²]
τ	— tensiunea sau efort unitar F/S_0 [dyne/cm ²]
$\mathcal{S}_0$	— tensiunea la timpul zero [dyne/cm ²]
$\mathcal{S}_m$	— rezistența la forfecare [dyne/cm ²]
$\mathcal{S}_t$	— tensiunea la timpul t [dyne/cm ²]
ϕ	— fracție volumetrică
Θ	— timp de relaxare

1. NOȚIUNI FUNDAMENTALE ÎN INDUSTRIA ȘI TEHNOLOGIA ACOPERIRILOR ORGANICE

1.1. ASPECTE GENERALE

În orice societate civilizată, majoritatea obiectelor de care se folosește omul sînt acoperite într-o formă sau alta cu pelicule de suprafață, adaptînd obiectele respective atît mediului înconjurător cît și diverselor domenii de folosire. O astfel de peliculă de suprafață îndeplinește două roluri principale: *protecția obiectului față de atacul distructiv* ce poate veni din exterior și *asigurarea unui aspect atractiv* din punct de vedere estetic. Funcția de protecție cuprinde, printre altele, rezistența la mediul înconjurător, la apă, solvenți organici și produse chimice agresive, ca de exemplu acizi sau baze, și totodată realizează o îmbunătățire a proprietăților mecanice de suprafață, respectiv o duritate mai mare sau o mai bună rezistență la abraziune. Efectul decorativ poate fi obținut prin culoare, luciu sau structură și prin combinarea acestora.

Vopsirea primitivă din timpurile preistorice a fost realizată însă din cu totul alte motive. Unele obiecte au fost colorate pentru a se asigura norocul în timpul vînaătorii, pentru a menține spiritele rele în vase închise, sau în onoarea celor afați în morminte. Vopsirea desenelor de animale din grottele de la Altamira din Spania și Lascaux din Franța care au fost executate cu zeci de mii de ani înaintea erei noastre — se crede — că aveau drept scop magia legată de vînaătoare. Odată cu crearea obiectelor de către om, s-a ridicat problema protecției obiectului realizat și apoi, într-o fază mai avansată a dezvoltării culturale, a devenit dominantă motivarea pur artistică. Mult mai tîrziu în istorie, odată cu apariția industriei, vopsirea a început să fie folosită atît pentru protejarea obiectelor cît și pentru prelungirea timpului de folosire a acestora. În era tehnică de astăzi, funcția de protecție a vopsirii este tot atît de importantă ca și funcția decorativă.

Există însă și materiale foarte rezistente la atacul exterior care nu au nevoie să fie protejate cu pelicule de suprafață. În această grupă intră aurul, platina, argintul — care se innegrește în prezența aerului contaminat cu sulf — cossitorul, oțelul inoxidabil, sticla, porțelanul, alte produse ceramice și diverse minerale. Masele plastice sînt în general rezistente și pot fi realizate într-o formă atractivă, fie direct în procesul de prelucrare, sau prin lustruire ulterioară. Se poate estima însă că circa 25% din obiectele obținute din mase plastice sînt acoperite cu pelicule de suprafață.

Termenul de „peliculă de suprafață”, în sensul cel mai general, nu se limitează numai la peliculele obținute cu ajutorul lacurilor și a vopselelor. Unele materiale, în special metalele, pot fi protejate cu pelicule decorative sau de protecție împotriva coroziunii formate din metale, aliaje, oxizi sau săruri metalice. Fierul, de exemplu, poate fi acoperit pentru a fi protejat

împotriva coroziunii cu o peliculă de zinc printr-o varietate de procedee, respectiv prin electroplacare, pulverizare sau galvanizare. Alumiul poate fi acoperit cu o peliculă de alumiul prin electroliză (anafereză). Aplicarea chimică a unui strat de fosfați metalici este o altă metodă pentru pretratarea fierului sau a altor metale, care ulterior urmează să fie vopsite cu acoperiri organice.

Datorită dezvoltărilor realizate în ultimii ani în industria de lacuri și vopsele și ca urmare a paletii foarte diversificate de materii prime este posibil astăzi de a formula și realiza vopsele și produse înrudite care să fie adaptate pentru orice material. Trebuie menționat însă, că în foarte multe cazuri, se pot folosi diverse sisteme de peliculogene pentru acoperirea aceluiași obiect. De obicei, în majoritatea cazurilor, o problemă de vopsire poate fi rezolvată printr-o varietate de posibilități.

Peliclele de suprafață pe care le denumim cu termenul de „lacuri și vopsele” au o serie de proprietăți comune. În primul rând, produsul este fie fluid sau plastic, sau poate fi adus cu ușurință în una din aceste forme, putând fi aplicat mecanic, de ex. prin *pensulare* sau *pulverizare*, ca unul sau mai multe straturi pe suprafața obiectului respectiv. În al doilea rând, după aplicare, materialul este supus procesului cunoscut sub denumirea de *uscarea*. În acest proces, materialul este convertit din forma fluidă în stare solidă, obținându-se o peliculă puternic ancorată pe suprafața obiectului pe care a fost aplicată, o astfel de peliculă fiind deseori denumită *film*.

În cuprinsul acestei cărți se vor discuta pe larg proprietățile materialelor care se pot aplica și usca pe diverse obiecte, formând pelicle sau filme.

1.2. COMPONENTI STRUCTURALI

O vopsea este formată din trei componente de bază: *liantul*, *pigmentul* și *solventul*.

Funcția *liantului* este de a asigura forțele care mențin într-un tot unitar, adică forțele de coeziune care asigură în același timp aderența peliclei de substrat sau forțele de adeziune. Pigmentul este o pulbere fină a cărei funcție este de a da filmului culoarea dorită și proprietățile de acoperire.

Pigmentul are o influență considerabilă asupra consistenței vopselei și implicit asupra proprietăților de aplicare. Pigmentii sînt în același timp importanți pentru rezistența peliclei la atacul extern, influențînd parțial proprietățile de duritate, rezistență la abraziune și la intemperii.

Solventul este un lichid volatil a cărei funcție este de a dizolva lianții care la temperatura normală sînt solizi sau semisolizi, lucru valabil în cazul majorității rășinilor naturale sau sintetice. În cazul vopselelor, avînd ca lianți uleiuri vegetale, solventul este folosit ca diluant, respectiv pentru obținerea unei consistențe optime la aplicare. În multe cazuri, același lichid îndeplinește atât funcția de solvent cît și de diluant, în timp ce în cazul lacurilor pe bază de nitroceluloză solventul și diluantul sînt materiale distincte.

În afară de acești trei componente, vopselele moderne conțin *aditivi* de diverse tipuri, ca de exemplu plastifianți, siccativi, agenți de umectare, agenți de întindere, emulsificatori sau stabilizatori.

Dintre cei trei componente, liantul are funcția principală și este de obicei realizat de producătorul de vopsele. Majoritatea proprietăților vopselelor și a produselor înrudite, ca de exemplu uscarea, proprietățile de adeziune sau

mecanice ale filmului, sînt determinate, în primul rînd, de natura liantului. Datorită acestui fapt, vopselele sînt deseori clasificate și denumite funcție de tipul liantului. Diferențierea dintre tipurile de vopsele este însă dificilă, pentru că produsul finit este de obicei un amestec dintre doi sau mai mulți lianți, o clasificare precisă fiind aproape imposibilă.

Lacul, denumirea în practică — *liantul*, este considerat un produs intermediar și este de fapt o soluție de polimer ce se transformă într-o vopsea colorată cu ajutorul pigmentului.

În cazul lacurilor care se usucă fizic, de exemplu lacuri pe bază de nitroceluloză, structura chimică a polimerului nu suferă modificări în timpul procesului de uscare. Solventul care are drept scop numai realizarea aplicării cu ajutorul pensulei, a pistolului de pulverizare sau prin imersie, în final se evaporă. Lacurile care se usucă chimic, grupa reprezentativă fiind lacurile cu uscare la cuptor, rămîn inițial ca filme lipicioase și apoi, în timpul procesului de uscare, prin creșterea greutatei moleculare a polimerului aflat în lac, se transformă în pelicule insolubile. Filmul se poate forma fie prin reacția rășinii din lac cu ea însăși, sau, de obicei, prin adaosul unei rășini secundare, care poate reacționa cu rășina inițială.

O altă familie de lacuri, în care filmul se formează tot printr-o reacție chimică, sînt cele cunoscute sub denumirea de lacuri în doi componenți. Acestea conțin întotdeauna două sau mai multe rășini sau substanțe, care reacționează între ele chiar la temperatură normală. Din acest motiv ele se amestecă numai scurt timp înainte de folosire.

Ca urmare a celor spuse mai sus, există în principiu trei posibilități de folosire a diverselor tipuri de lacuri și care sînt redată în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Tipuri de lac

	Polimerul ce formează peliculă	Temperatura necesară
Uscare fizică	Prezent în lac	Circa 20°C (creșterea temperaturii grăbește evaporarea solventului)
Uscare chimică		
a) lacuri cu uscare la cuptor	Se formează prin reacție chimică pe obiect	La temperaturi de 100—200°C
b) lacuri în doi componenți	Se formează prin reacția chimică pe obiect	La temperaturi de 10—30°C

În grupa lacurilor cu uscare chimică sînt cuprinse și așa numitele *lacuri cu uscare la aer*. Acestea sînt lacurile pe bază de uleiuri sicative sau rășini sintetice modificate cu astfel de uleiuri, în principal rășini alchidice. Reacția chimică de uscare se bazează pe legarea oxigenului atmosferic la temperatură normală.

O altă parte din lianți folosiți conțin rășini casante și cu proprietăți slabe de adeziune la substrat. Aceste deficiențe pot fi corectate prin adaosul unor *plastifianți* care au ca funcție primară îmbunătățirea flexibilității filmului uscat. Acești plastifianți trebuie să fie nevolatili, pentru a nu părăsi pelicula la sfîrșitul procesului de uscare. Proprietățile liantului pot fi îmbunătățite și prin încorporarea chimică a unor grupe funcționale în lanțul molecular, în timpul formării acestuia. Acest proces este cunoscut ca o *plastifiere*

internă și trebuie diferențiat de *plastifierea externă*, unde liantul ce formează filmul este în prealabil amestecat cu plastifiantul. Cele două metode vor fi discutate în diverse capitole ale acestei cărți.

Pigmenții nu se adaugă în acele produse care rămân după uscare ca filme transparente. În timpul fabricării vopselelor, pigmentul este dispersat într-un mediu fluid format din lianți, solvenți etc. Amestecul respectiv este denumit și *vehicol*, acesta conținând pigmentul într-o stare dispersată.

1.3. PROCESUL DE RETICULARE-USCARE

După cum am arătat și mai sus, există o diferență dintre uscarea fizică și cea chimică, în funcție de modul cum are loc formarea filmului.

Uscarea fizică este procesul în care formarea filmului are loc numai ca rezultat al evaporării componentelor volatili, solvenți sau diluanți. După terminarea evaporării, moleculele liantului se apropie unele de altele, atât de mult, încât forțele de valență secundare, care acționează numai pe distanțe scurte, intră puternic în funcțiune. Are loc în această fază formarea unui gel și în final se obține un film propriu-zis. Exemple de produse de acest tip sînt date în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2. Tipuri de lianți în funcție de metoda de uscare

1. Filme formate fizic. (Evaporarea solventului sau a mediului de dispersie în cazul latexurilor)

Rășini celulozice:

Nitroceluloză și alți esteri celulozici
Etilceluloză

Rășini vînilice:

Policlorura de vinil
Policlorura de viniliden
Poliacetatul de vinil

Rășini ester acrilice

Cauciuc clorurat

Rășini naturale:

Shellac
Colofoniu

Bitumen

Clei

2. Filme formate chimic (convertibile)

Uscare oxidativă

Uleiuri sicative:

Ulei de in

Ulei de tung

Rășini alchidice

Uscare prin cuplor

Rășini ureo-formaldehidice

Rășini poliesterice nesaturate

Rășini epoxidice, reticulate cu amine

Rășini poliuretanice

Rășini termoreactive

Rășini alchidice modificate cu uleiuri nesicative

Alchide solubile în apă

Rășini epoxidice

Polimeri de adiție

Rășini acrilice

} reticulate cu rășini
amino sau fenolice

Filmul format prin uscarea fizică este menținut în această formă numai prin forțele de valență secundare. Aceste legături pot fi rupte ușor de către solvenți și deci un film format pe această cale este redizolvat ușor, indiferent de vechimea sa. Astfel un lac pe bază de celuloză rămâne foarte sensibil la acetona și alți solvenți polari. Evaporarea este un proces rapid, iar uscarea fizică are loc într-un timp scurt de 5–15 min.

Uscarea chimică este un proces în care moleculele liantului reacționează chimic între ele și formează în final o peliculă prin valențe primare. Aceste legături sînt foarte puternice și nu pot fi rupte prin acțiunea solvenților, ca atare o peliculă formată prin uscarea chimică este astfel insolubilă în solvenți. Dacă materialul conține componenți volatili, ceea ce este normal în cazul în care se folosesc polimerii sintetici, uscarea chimică are loc, de obicei, numai după ce cea mai mare parte a componenților volatili s-au evaporat. Există două tipuri principale de uscări chimice, *uscarea oxidativă* și *uscarea la cuptor*.

În procesul de *uscarea oxidativă*, prima fază este preluarea oxigenului din aer. Moleculele oxigenate reacționează apoi între ele formînd legături chimice între moleculele liantului. Vopselele conținînd uleiuri sicative, ca de exemplu ulei de in, se usucă prin oxidare. Uscarea prin oxidare este mult mai înceată decît uscarea fizică, dar poate fi accelerată prin adaosul unor cantități mici de substanțe catalitice active, cunoscute sub denumirea de *sicativi*. Cei mai folosiți sicativi sînt sărurile organice de plumb, mangan și cobalt care sînt solubile în liant sau vehicol. O vopsea de ulei formată din ulei de in fiert se usucă în cîteva zile, după care își pierde solubilitatea inițială în white spirit sau terpenină.

Uscarea la cuptor poate fi definită ca un proces în care uscarea are loc prin reacția chimică între moleculele liantului și fără intervenția oxigenului atmosferic. Dacă reacția are loc la temperatura camerei, produsele sînt denumite „lacuri cu uscarea la rece”. Dacă pentru a se realiza o uscarea rapidă se necesită o temperatură de 70°C sau mai ridicată, produsele sînt cunoscute ca vopsele de cuptor.

Fiecare reacție chimică este funcție de temperatură. O creștere a temperaturii cu 10° duce la o dublare a vitezei de reacție. Este de menționat însă că la începerea unei reacții este necesară depășirea unei temperaturi minime, așa numitului prag de temperatură. Sub această temperatură, reacția decurge foarte încet și într-o proporție foarte redusă.

Creșterea temperaturii este legată de un consum de energie, respectiv de costuri suplimentare și din acest motiv apare dorința de a se folosi în formarea filmului o temperatură cît mai redusă. În folosirea însă a unei temperaturi cît mai scăzute, producătorii de vopsele sînt frînați datorită următoarelor motive:

a) stabilitatea la depozitare a lacului în forma sa de livrare este cu atît mai mare, cu cît este mai mare diferența dintre temperatura de depozitare sau transport și temperatura de uscarea. Rășinile pentru lacuri au structuri foarte complicate și conțin grupe funcționale de diverse tipuri. Fiecare tip își are reactivitatea sa. Există astfel pentru diversele grupe funcționale praguri minime ale temperaturii de reacție. Rășinile pentru lacuri trebuie, deci, astfel alese ca atunci cînd sînt depozitate pe un timp mai îndelungat, să nu intre în reacție;

b) legată de stabilitatea la depozitare, este și problema depunerii pigmentilor. În primul rînd, trebuie asigurată o stabilitate a dispersiei pigmentilor

și acest lucru poate fi realizat numai printr-o temperatură mai ridicată la depozitare.

Vopselele cu uscare la cuptor sînt datorită cauzelor de mai sus, cele mai economice produse, dacă este vorba de vopsiri industriale în serie. Desigur că pentru cel care folosește vopseaua, cît și pentru proiectantul instalației

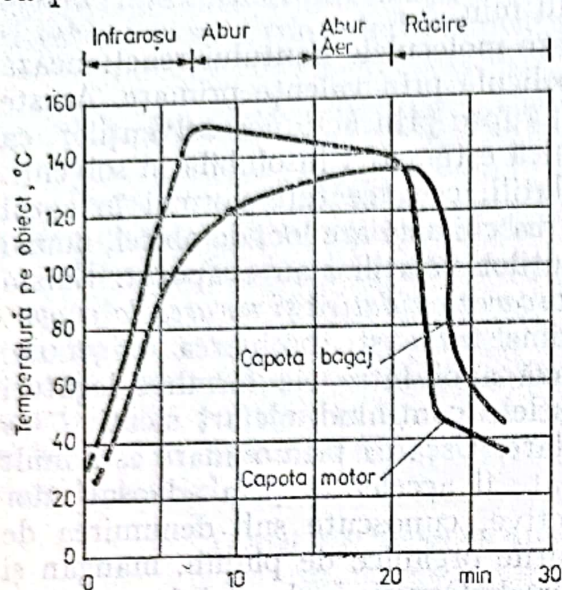


Fig. 1.1. Temperatură folosită pe suprafața caroseriei în reticularea unei vopsele pentru autoturisme.

de vopsire sînt unele cerințe de îndeplinit, pentru a realiza crearea unui film în condiții optime. În primul rînd, trebuie, de la bun început, făcută diferențierea dintre temperatura cuptorului și temperatura obiectului, pe care se formează filmul. Temperatura de pe obiect este aceea care realizează reacția de reticulare. Obiectul este introdus rece în cuptor și necesită, în funcție de mărime și formă, timpuri diferite pentru a atinge temperatura dorită. În funcție de construcția obiectului și a masei sale, se disting diverse capacități calorice (fig. 1.1). Pentru a se realiza o uscare optimă, proiectarea cuptorului și formularea vopselei trebuie să țină seama de considerentele de mai sus.

Datorită diferitelor tipuri de reacții chimice care se folosesc în prezent pentru a obține filme insolubile, s-a introdus termenul de *acoperire convertibilă*. Acoperirea convertibilă poate fi definită ca aceea în care liantul în forma sa finală, în fază de peliculă, diferă chimic de liantul în forma sa aplicată. Conversia primei forme la cea de-a doua poate fi realizată prin acțiunea unui component al atmosferei, ca de exemplu oxigenul sau apa, prin încălzire, prin radiație, prin folosirea de catalizatori sau prin reacția între doi sau mai mulți componenți de legătură și care sînt adăugați imediat înainte de aplicare, sau prin combinarea a două sau mai multe din aceste metode.

În general, se poate afirma că acoperiri rezultate prin acest tip de reacție formează filme ce au o duritate mai ridicată și o rezistență chimică superioară față de cele obținute prin uscarea oxidativă.

Uscarea peliculelor este definită în prezent după standardele internaționale cu următoarea terminologie:

- uscat la praf*, atunci cînd praful nu mai aderă pe suprafața vopsită;
- uscat în profunzime*, atunci cînd uscarea a atins un stadiu care permite, dacă este necesar, aplicarea unui strat nou de vopsea prin pensulare, după o șlefuire prealabilă;
- uscat la suprafață*, cînd vopseaua este uscată la suprafață, dar este moale;
- liberă la prindere*, cînd pelicula nu prezintă lipiciozitate chiar sub presiune;
- uscat la atingere*, dacă are loc numai o ușoară presiune cu degetele și nu rămîn urme;
- uscat la manipulare*, dacă suprafața vopsită este suficient de uscată pentru a se putea manipula obiectul fără a suferi vreo defecțiune.

1.4. FORME DE PREZENTARE

În funcție de scopul de folosire și metodele de aplicare, vopselele pot fi livrate sub diverse forme, de la solid până la lichid slab viscos, unde desigur un rol important îl deține conținutul de solvent.

Forma clasică de prezentare a vopselelor, astăzi încă cea mai folosită, este aceea a unui lichid, consistența fiind funcție de metodele de aplicare, prin pensulare, pulverizare, prin imersie sau prin instalații electrostatice. Instalațiile de obținere a formei lichide pot realiza soluții adevărate sau dispersii. Aceste vopsele sînt livrate și aplicate sub formă lichidă.

În ultimii ani au apărut lacuri și vopsele ce nu conțin solvenți. În general, ele se prezintă sub formă lichidă. În această grupă intră și vopselele pe bază de pulberi. O privire de ansamblu este redată în tabelul 1.3.

Tabelul 1.3. Privire asupra principalelor sortimente de lacuri și vopsele

Grupa	Caracteristici	Liant	Scopul de bază
Lacuri cu conținut de solvenți	Uscare fizică	Rășini nitro, acrilice	Lacuri pentru lemn și metal Cele mai folosite lacuri în scopuri industriale
	Uscare la cuptor	Alchido-melaminice	
	Lacuri în doi componenți	Poliuretani Epoxidice	
Lacuri cu conținut de apă	Lacuri pe bază de apă	Rășini pe bază de poli-carbonați	Grunduri
	Dispersii apoase Dispersii în faze organice	Rășini de polimerizare	Vopsele de construcție Coil-Coating
Lacuri fără solvenți	Lacuri în doi componenți	Poliesteri nesaturați Poliuretani	Lacuri pentru lemn Lacuri rezistente la agenți chimici Coil-Coating
	Lacuri pe bază de pulberi	Epoxidice Acrilice Policlorura de vinil	

Între cele trei tipuri de bază există o serie de forme intermediare, despre care vom vorbi în continuare.

Lacurile cu conținut de solvenți care se usucă prin metode fizice sînt reprezentate astăzi încă de lacurile pe bază de nitroceluloză. În special, ele se fabrică ca și lacurile incolore și se folosesc pentru finisarea mobilei. Formele pigmentate au unele avantaje, în special pentru că se usucă foarte repede la temperatură normală. Liantul ce conține polimeri cu greutate moleculară ridicată, are un conținut redus în corp. Corpul este în jur de circa 30%, datorită faptului că viscozitatea crește foarte repede odată cu creșterea conținutului în corp. Acest lucru este pentru multe domenii de întrebuințare un dezavantaj și, în primul rînd, datorită pierderilor foarte mari de solvenți în procesul de uscare. În mod asemănător se prezintă și lacurile pe bază de poliacrilați termoplastici.

În grupa lacurilor ce conțin solvenți organici este cuprinsă și grupa mare a lacurilor cu uscare la cuptor, unde filmul se formează prin reacție chimică.

În acest caz, conținutul de solvent este mai redus ca și în cazul lacurilor cu uscare fizică, datorită faptului că rășinile întrebuintate au o greutate moleculară mai scăzută, respectiv produc soluții cu vâscozități mai reduse. Concentrația este undeva în jur de 50% corp în produsul ce se aplică. În prezent există studii și cercetări pentru a se găsi rășini, respectiv parteneri de reacție, a căror vâscozitate să fie și mai redusă și care să conțină între 20–30% conținut de solvenți sau chiar sub aceste valori, respectiv așa numitele vopsele de tip „high solids”.

Tot în grupa lacurilor cu conținut de solvenți aparțin și diversele lacuri în doi componenți pe bază de poliizocianati sau rășini epoxidice, care se folosesc de asemenea în vopsirea automobilelor sau pentru diverse acoperiri speciale.

Datorită costurilor ridicate a solvenților și datorită poluării mediului inconjurător, de circa 20 de ani se fac eforturi de a se introduce ca solvent, apa. Astfel, au apărut produsele cunoscute sub denumirea de „lacuri de apă”. Dar și în cazul lor, este nevoie de o cantitate redusă de solvent organic. Protecția mediului ambiant este astfel realizată, deși folosirea aminelor are o oarecare influență negativă, ele fiind necesare în procesul reticulării. Lacurile de apă au cea mai mare importanță în acoperirile electroforetice.

O altă grupă de lacuri sînt cele cunoscute ca lacuri de dispersie. Este vorba, în primul rînd, de rășini cu greutate moleculară ridicată care sînt foarte fin dispersate în apă. În timp ce în cazul rășinilor dizolvate în solvenți organici, vîscozitatea soluției crește chiar la concentrații relativ reduse împreună cu conținutul în corp, în cazul dispersiilor, vîscozitatea proprie a rășinilor nu joacă nici un rol. Vîscozitatea dispersiilor nu se schimbă în funcție de concentrație, dar crește însă la concentrații foarte mari. (fig. 1.2). Dispersiile sînt astfel ideale și pentru vopsiri industriale în serie, adică, au un conținut în corp ridicat și nu conțin solvenți organici.

Din păcate, calitățile peliculelor obținute nu prezintă caracteristici acceptabile, respectiv duroplasticitatea filmului este redusă, asta înseamnă că duritatea rămîne nemodificată în prezența căldurii și, în al doilea rînd, pelicula, respectiv filmul, nu prezintă un luciu suficient. Din aceste motive, aplicarea vopselelor de dispersie este folosită în special în domeniul construcțiilor.

Mai trebuie amintite și dispersiile pe bază de polifluorură de vinil și de polifluorură de viniliden în solvenți organici. Ele reprezintă astăzi nivelul cel mai ridicat de rășini pentru lacuri

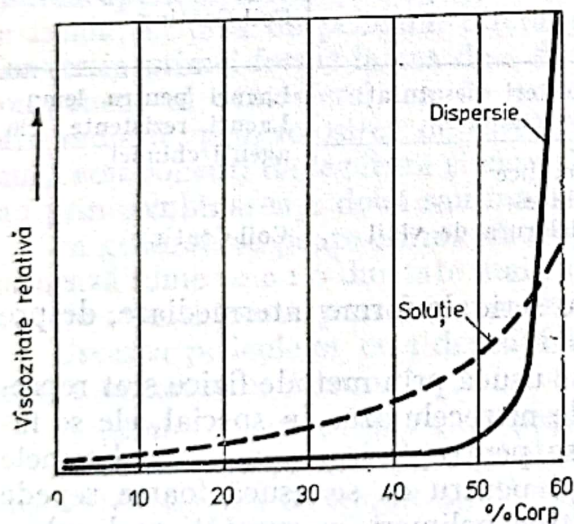


Fig. 1.2. Relația dintre vîscozitatea conținutului în corp de dispersii de rășini sintetice și soluții de rășini.

Folosirea lor este însă redusă datorită temperaturii ridicate care este necesară pentru formarea filmului și datorită prețului foarte ridicat.

În fine, rămîne de amintit grupa interesantă a lacurilor fără solvent. În cazul lacurilor de apă și a dispersiilor în apă, există cantități foarte mici de

solvenți. Lacurile fără solvent sînt produse lichide în forma de aplicare, reacționînd chimic pentru formarea macromoleculilor ce constituie în final filmul. Ca reprezentant tipic al acestei grupe sînt considerate lacurile poliesterice nesaturate. În acest caz este vorba de o rășină dizolvată în stiren, acest lucru înseamnă o rășină reactivă într-un solvent care poate reacționa mai departe. Ambele componente formează prin reacție chimică, o peliculă, la suprafața obiectului. Acest procedeu este asemănător și în cazul lacurilor pe bază de poliizocianati. Ambele sisteme aparțin grupei lacurilor în doi componenți, deci, lacuri ce sînt formate din două părți amestecate înainte de aplicare.

O altă formă a lacurilor fără solvenți sînt *pulberile peliculogene*, care nu conțin nici o cantitate de solvenți. Substanțele care formează filmul se află în stare solidă. Întrebuințările principale ale pulberilor peliculogene sînt în domeniul industriei de automobile.

O altă grupă deosebită sînt *organosolii*. În acest caz, se folosește ca materie primă, policlorura de vinil sub formă de praf și livrată sub formă de dispersie într-un plastifiant. Pentru fixarea viscozității de prelucrare se întrebunțează ceva solvent, dar cantitatea este neglijabilă. La formarea filmului sub influența căldurii, solvenții sînt îndepărtați, în timp ce PVC-ul la temperaturi relativ ridicate, împreună cu plastifiantul, formează un strat omogen, procedeu cunoscut sub denumirea de *gelatinizare*. Astfel, organosolii își găsesc întrebunțarea, în special, în procedeul *coil-coating*, cit și în industria de autoturisme, în special pentru etanșări.

1.5. LEGĂTURI PRIMARE ȘI SECUNDARE

După concepțiile moderne de structură, atomul este format dintr-un nucleu, în care este concentrată aproape întreaga masă a atomului și are de jur-împrejur electroni încărcăți negativ. Acești electroni sînt dispuși în serii de învelișuri caracterizate prin diferite nivele de energie. Starea electronilor poate fi caracterizată după mecanica cuantică modernă, prin patru numere cuantice. Electronii, avînd același număr principal cuantic, sînt considerați a fi în același înveliș electronic [1].

Termenul de înveliș este un simbol al nivelului energetic al electronilor și nu o entitate fizică. Principiile mecanicii ondulatorii nu permit obținerea unei poziții definite a unui electron într-un anumit moment, este însă posibil de a se calcula probabilitatea unui electron într-o anumită poziție. Pentru a se ilustra această situație, s-a introdus termenul de „*nor de electroni*” și, de asemenea, termenul de „*densitate electronică*”, pentru a exprima probabilitățile electronilor de a fi în anumite locuri. Numărul cuantic principal poate fi privit astfel ca o măsură a mărimii norului de electroni. Alte două numere cuantice se referă la forma norului și a orientării lui în spațiu. Numărul cuantic final dă direcția spinului electronic.

În cazul reacțiilor chimice unde au loc legături între atomi, acestea sînt în principal formate între învelișuri de electroni, care își schimbă starea lor. Din acest motiv, acești electroni sînt denumiți *electroni de valență*.

În tabelul 1.4. se prezintă numărul de electroni în diferite învelișuri a atomilor din primele două perioade ale tabelului periodic al elementelor.

Tabelul 1.4. Configurația electronică a unor atomi în starea lor normală

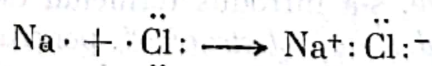
Element	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Înveliș K	2	2	2	2	2	2	2	2
Înveliș L	1	2	3	4	5	6	7	8
Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
Înveliș K	2	2	2	2	2	2	2	2
Înveliș L	8	8	8	8	8	8	8	8
Înveliș M	1	2	3	4	5	6	7	8

După cum se vede, primul înveliș, învelișul K, avînd nivelul cel mai scăzut, conține numai doi electroni. Este cazul tuturor elementelor cu excepția hidrogenului care are numai un singur electron. În prima perioadă, de la litu la neon, numărul de electroni de valență crește succesiv de la unu la opt. Neonul, la fel ca celelalte gaze nobile, are opt electroni, un *octet*, în învelișul exterior. Octetul este cea mai stabilă configurație de electroni. În timpul formării legăturilor chimice, există tendința electronilor de a se regropa astfel ca învelișul exterior să devină un octet. În perioada a doua, de la sodiu la argon, un înveliș nou (M) conține, ca și în prima perioadă, un număr de electroni care crește succesiv de la 1 pînă la 8, respectiv pînă la obținerea unui nou gaz nobil, cu un octet stabil de electroni în învelișul cel mai exterior, argonul.

1.5.1. Legături primare sau chimice

Atomii pot fi uniți în molecule sau cu alți atomi prin trei tipuri de legături primare sau chimice: ionice, covalente și legături metalice.

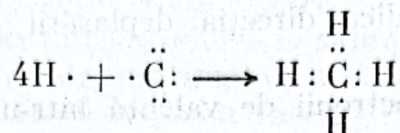
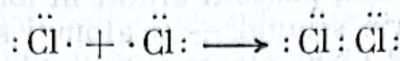
Legăturile ionice sînt importante în special pentru reacțiile anorganice și au o aplicare redusă în acoperirile organice. Legăturile ionice rezultă din atracția dintre ioni încărcăți cu sarcini contrare. Ionii sînt obținuți prin transferul unui electron de la un atom la alt atom și încorporarea în învelișul exterior. Dacă electronii de valență sînt reprezentați prin puncte, formarea clorurii de sodiu din atomi de sodiu și clor, poate fi reprezentată, după cum urmează:



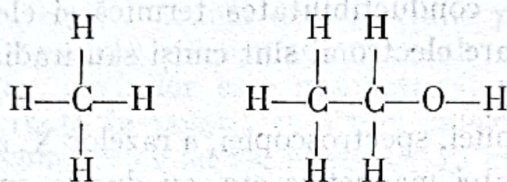
Ambii atomi au un înveliș exterior, constînd dintr-un octet stabil. Atomii sînt menținuți unul lingă altul prin forțe electrostatice care acționează între ionii de sodiu încărcăți pozitiv și ionii de clor încărcăți negativ.

Legătura covalentă este formată, cînd unul sau mai multe perechi de electroni de valență sînt folosite în comun de doi atomi. Dacă perechea folosită în comun este privită ca aparținînd la ambii atomi, rezultatul este în general

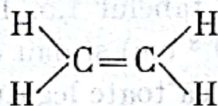
un octet. Exemplele următoare ilustrează cum are loc împrumutarea unor astfel de electroni:



Perechea de electroni ce formează legătura covalentă poate fi reprezentată mai simplu printr-o linie simplă. Astfel în formularea simplă metanul și etanolul sînt reprezentate, după cum urmează, fiecare linie reprezentînd o pereche de electroni:



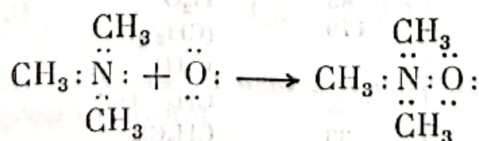
O *legătură dublă* între doi atomi de carbon este reprezentată printr-o linie dublă între doi atomi de carbon, ca și în cazul etilenei:



Această reprezentare înseamnă că legătura constă din două perechi de electroni. Din punct de vedere al mecanicii cuantice, cele două perechi nu sînt identice. O pereche, care constituie ceea ce este cunoscut sub legătura σ (legătură sigma), corespunde perechii de electroni existente într-o legătură covalentă simplă, în norul de electroni, avînd o simetrie rotațională în jurul axei C — C. Cealaltă pereche, formînd o legătură π (legătură pi), constă din electroni, avînd o energie de legătură mai scăzută sau formînd un nor difuz de electroni, amplasat într-un plan aflat în unghi drept față de planul ce conține cei doi carboni și cei patru atomi de hidrogen. Natura mai slabă a legăturii electronilor π este ca urmare a acestei înclinații a planului.

Doi atomi uniți printr-o singură legătură covalentă pot să se rotească liberi în jurul axei de legătură, în absența oricărei împiedicări sterice față de rotație. O dublă legătură, pe de altă parte, nu permite o astfel de rotație liberă, făcînd însă posibilă existența izomerilor cis-trans. Acest lucru este rezultatul orientării spațiale a legăturilor π .

Un tip special al legăturii covalente este *legătura coordinativă*, cunoscută și ca legătura semipolară. În această legătură, amîndoi electroni din perechea împrumutată, provin de la unul din atomi. De exemplu, în formarea oxidului de trimetilamină din trimetilamină și apă oxigenată, ambii electroni în perechea de electroni de legătură sînt asigurați de perechea neîmprumutată a atomului de azot:



Legătura coordinativă prezintă proprietăți intermediare față de legăturile ionice și covalente. Acest lucru poate fi arătat în formulă prin indicarea atomului donor de electron prin semnul + și atomul acceptor de electron prin semnul -, de exemplu $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{O}^-$ sau prin folosirea unei săgeți pe linia de legătură pentru a indica direcția deplasării electronice, de exemplu $(\text{CH}_3)_3 \longrightarrow \text{NO}$.

Legătura metalică. Electronii de valență într-un metal sînt considerați că formează un nor de electroni liberi, cunoscut și sub denumirea de „gaz de electroni”, în spațiul existent între punctele rețelei formate de ioni metalici. Legătura este rezultatul atracției electrostatice între ioni metalici pozitivi și gazul de electroni. Mobilitatea gazului de electroni este cauza acestor proprietăți, ca de exemplu, conductibilitatea termică și electrică ridicată, luciul metalic și ușurința cu care electronii sînt emiși sau iradiați, ceea ce caracterizează clasa metalelor.

Aplicarea termochimiei, spectroscopiei, a razelor X, a difracției electronice și neutronice, a rezonanței magnetice etc. au dus la cunoașterea distanțelor dintre atomii din molecule, a energiei de legătură, a valențelor primare și a unghiurilor de legătură. Lungimile principalelor legături, respectiv a distanțelor internucleare, sînt date în tabelul 1.5. Lungimile legăturilor din tabel sînt date în Angstromi ($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{ cm}$) și dau distanța dintre nucleele atomilor respectivi. Se poate constata că toate legăturile din tabelul 1.5. au o energie de legătură mai mare de 70 kcal/mol, cu excepția legăturii peroxidice O—O. Valoarea scăzută a acestei legături are importanță tehnică și, din această cauză, peroxizii au un rol considerabil ca inițiatori în procesele de polimerizare.

Unghiurile legăturilor atomului de carbon se pot determina cu destulă acuratețe. Din tabelul 1.6. se poate constata că unghiul legăturilor este mai mult sau mai puțin dependent de natura legăturii, iar tabelul dă cîteva exemple ale unor variații ce pot avea loc.

Tabelul 1.5. Lungimile normale și energiile unor legături principale

Legătura	Lungime, Å	Energia de legătură kcal/mol (25°C)
H—H	0,74	104
H—C	1,09	99
H—O	0,96	110
H—N	0,99	93
C—C (alifatic)	1,54	83
C=C	1,33	146
C—N	1,47	70
C—O	1,42	85
C—O (cetonă)	1,22	179
C—Cl	1,76	—
C≡C	1,20	—
C≡N	1,16	—
O—O	—	33

Tabelul 1.6. Unghiuri de legătură

Produsul	Legătura	Unghiul legăturii
C_3H_8	C—C—C	111,5°
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	C—C=C	125°
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	C=C—H	120°
CH_3-CHO	C—C=O	124°
H—COOH	O—C=O	124,5°
CO_2	O=C=O	180°
H_2O	H—O—H	104,5°
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	C—O—C	111°
C_2HI	H—C—H	109,3°
CH_3-OH	H—C—H	109,3°
CH_2Cl_2	Cl—C—Cl	111,8°

1.5.2. Forțe de legături secundare

Există în prezent dovezi experimentale suficiente care ne duc la concluzia că, după ce se satisfac toate forțele de valențe primare în moleculele neutre, mai rămân forțe orientate spre exterior, care atrag moleculele una de alta. Aceste forțe sînt deci niște forțe reziduale la suprafața moleculelor, sînt slabe în comparație cu forțele de valențe primare și sînt cunoscute ca forțe secundare sau forțe intermoleculare. În memoria lui Van der Waals, care în urma studiilor efectuate asupra stării gazelor reale, a reușit în anul 1873 să facă o estimare preliminară a valorii acestor forțe, acestea sînt cunoscute și ca *forțe van der Waals*. Aceste forțe sînt rezultatul atracției electrostatice între suprafețele active ale structurii moleculare. O moleculă conține atît sarcini pozitive cit și negative, dar pentru că sarcinile sînt în balanță, molecula este neutră din punct de vedere electric. Atunci cînd sarcinile pozitive și negative sînt amplasate simetric, molecula este cunoscută sub denumirea de moleculă nepolară. Cînd poziția sarcinilor este nesimetrică, molecula este denumită moleculă polară. Diferența în polaritate a moleculelor influențează valoarea forțelor de valențe secundare ce au loc între ele. În general, valoarea forțelor de valențe secundare este mai redusă în cazul moleculelor nepolare, spre deosebire de moleculele polare, cînd valoarea acestor forțe este considerabilă. Pe măsura creșterii polarității moleculare, acestei creșteri îi corespund valori echivalente de forțe de valențe secundare. Din practică se constată că aceste forțe cresc pe măsura creșterii mărimii moleculelor, datorită faptului că în același timp crește și numărul unităților polare.

1.5.2.1. Dipolmomentul

Privită de la distanță, o moleculă este un sistem electric neutru. Cu toate acestea, la distanțe comparabile cu distanțele intermoleculare, se constată de multe ori că distribuția încărcărilor pozitive și negative în moleculă nu este uniformă. În asemenea cazuri, se spune că *molecula este polară și posedă un dipolmoment*.

Natura polară a moleculei este legată de faptul că diferiți atomi au atractivități diferite față de electroni. Pauling și Mulliken au folosit metode diferite de a exprima cantitativ această proprietate atomică, care este cunoscută ca electronegativitate și au ajuns în general la valori comparabile. Mai jos sînt redată unele valori ale scării de electronegativitate după Pauling:



H						
2,1						
Na	Mg	Al	C	N	O	F
0,9	1,2	1,5	2,5	3,0	3,5	4,0
K	Ca		Si	P	S	Cl
0,8	1,0		1,8	2,1	2,5	3,0

Din acest tabel se poate constata cu ușurință care atom va fi pozitiv și care va fi negativ într-un grup de atomi.

Tabelul 1.7. Valori ale dipolmomentului pentru unele substanțe

Tipul substanței	μ , în debye, 20°C (valori medii)
n-Hidrocarbură	0,0
n-Alcool	1,7
Eteri	1,2
Cetone	2,7
Aldehidă	2,5
n-Acid carboxilic	1,4
Clorură de alchil	2,0
Amină primară	1,3
Amidă	3,6
Cianură	3,4

Dipolmomentul μ este produsul dintre încărcarea electrică și distanța medie dintre două centre încărcate pozitiv și negativ. Valoarea μ este exprimată în unități debye (D). $1D = 10^{-18}$ unități electrostatice/cm. În tabelul 1.7. se dau valori a dipolmomentului pentru unele substanțe. Dipolmomentul este o măsură a polarității moleculare și dă, de asemenea, informații directe asupra gradului de asimetrie.

1.5.2.2. Forțe permanente și de inducție

După cum am mai arătat, forțele intermoleculare de atracție (asociere), care acționează între molecule covalente, sînt denumite forțe van der Waals, și sînt de două tipuri: *de atracție pe bază de dipolpermanent* și *de atracție pe bază de dipolindus*. Atracția pe bază de dipolpermanent există între molecule simipolare covalente și ia naștere ca rezultat al atracției între capetele pozitive și negative ale dipolilor permanenți, în legăturile semipolare ale moleculelor adiacente, ca de exemplu în cazul fluorurii de metil reprezentat în fig. 1.3. Atracții de dipol indus apar cînd două molecule nepolare se apropie una de alta. Electronii exteriori ai unei molecule sau atom, resping electronii moleculei sau atomului adiacent și induc o separare de sarcină, respectiv rezultă o *polarizare*. Dipolii rezultați la rîndul lor, induc o polarizare similară moleculelor mai apropiate, iar capetele cu sarcini electrice de sens contrar a dipolilor induși, atrag o altă moleculă în mod asemănător ca și dipolii permanenți.

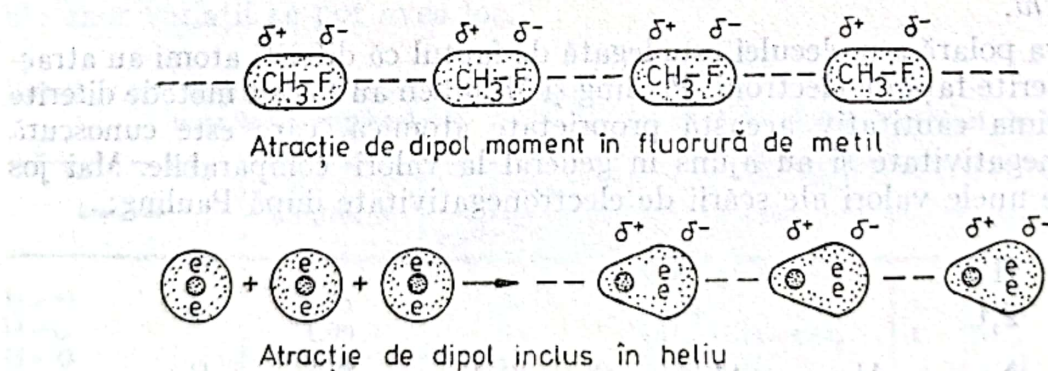


Fig. 1.3. Forțe van der Waals între molecule covalente.

Atracția dipolilor induși este ilustrată schematic în cazul atomului de heliu în fig. 1.3. Se înțelege că forțele van der Waals a atracției intermoleculare în solide organice, în cazul moleculelor covalente, trebuie să fie mult mai slabe decât atracția electrostatică, între ioni unor săruri cristaline anorganice.

Pe baza unor considerente, în anul 1921 Keesom a propus următoarea ecuație pentru energia de atracție:

$$U_0 = - \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^6} \cdot \frac{1}{KT}$$

unde: μ_1 și μ_2 sînt momentele dipolului permanent;

r — distanța între centrul dipolilor;

K — constanta lui Boltzmann;

T — temperatura absolută.

1.5.2.3. Forțe de dispersie

Moleculele saturate și stabile, care nu au dipol moment, și respectiv fără forțe între dipoli permanenți sau induși, pot prezenta totuși proprietăți ce pot fi asimilate cu forțe de atracție intermoleculară. De exemplu, gazele nobile, gazele biatomice ca H_2 și Cl_2 , metanul, pot fi condensate în stare lichidă, ceea ce înseamnă că există și în aceste cazuri forțe de atracție. Lichidele formate din substanțele menționate mai sus au comun cu alte lichide, călduri latente de vaporizare, ceea ce înseamnă că se necesită energie pentru a învinge forțele de atracție în timpul conversiei de la lichid la vapor. Mărima acestor forțe a fost estimată de către London în 1930 ca fiind echivalentă cu legătura dintre doi atomi simpli. Din acest motiv ele sînt denumite forțe London. Ele se formează din variația temporară a densității electronice, ca urmare a rotației electronilor, și pot fi privite ca și dipoli induși temporar. Fenomenul este asemănător cu dispersia luminii, de unde vine și numele de forțe de dispersie.

Contribuția celor trei tipuri de forțe van der Waals în cazul unor substanțe, este prezentată în tabelul 1.8.

Tabelul 1.8. Distribuția energiei de atracție van der Waals în cazul celor trei tipuri de forțe

Molecula	Dipol moment, D	Energia de atracție, kcal/mol			
		Dipol permanent	Inducție	Dispersie	Total
Ar	0	0	0	2,03	2,03
CO	0,12	0,0001	0,002	2,09	2,09
HI	0,38	0,006	0,027	6,18	6,21
HBr	0,78	0,164	0,120	5,24	5,51
HCl	1,03	0,79	0,24	4,02	5,05
NH ₃	1,50	3,18	0,37	3,52	7,07
H ₂ O	1,84	8,69	0,46	2,15	11,03

În același mod ca și în cazul forțelor de dipol permanent sau indus, forțele de dispersie scad cu distanța la puterea a șasea. În consecință, aceste trei forțe intermoleculare devin operative cînd moleculele sînt foarte apropiate una de alta. Distanța între atomii ce se atrag trebuie să fie mai mică decît 5 Å. Acest lucru este adevărat numai pentru atracția dintre atomii singolari. O concluzie importantă este că forțele de dispersie, spre deosebire de forțele de atracție între dipoli, fie permanenți sau induși, sînt de tip aditiv. Astfel într-un ansamblu de atomi, fiecare atom atrage pe ceilalți atomi.

Atracția dintre corpurile macroscopice au fost prima oară calculate de Boer în anul 1936, prin însumarea forțelor interatomice [2]. Calculele mai recente au arătat că forțele de atracție între particulele solide sînt invers proporționale cu distanța la puterea a treia, dacă distanța dintre particule este mai mică de 200 Å (0,02/μm) și cu distanța la puterea a patra, dacă distanța este mai mare decît 200 Å [3].

Acest efect aditiv al forțelor London este de importanță considerabilă în multe fenomene întîlnite în legătură cu peliculele de suprafață, incluzînd adeziunea filmelor la substratul lor, coeziunea în interiorul filmului și interacțiunea între particulele de pigment în liantul lichid.

1.5.2.4. Legături de hidrogen

Concepția asupra legăturii de hidrogen a fost introdusă în anul 1913, pentru a explica unele proprietăți neașteptate prezentate de unii compuși organici. Astăzi, concepția este esențială pentru a înțelege structura și proprietățile unui număr mare de substanțe, ca apa, alcoolii, celuloza și derivații ei, proteinele și polimerii sintetici.

Comparația punctelor de fierbere a alcoolilor cu cele ale hidrocarburilor, avînd greutăți moleculare comparabile, arată că alcoolii fierb la temperaturi anormal de ridicate. Din cîteva exemple date în tabelul 1.9. se pot constata cele afirmate mai sus.

Tabelul 1.9. Puncte de fierbere și greutăți moleculare ale unor hidrocarburi și alcooli

Compus	Greutate moleculară	Punct de fierbere, °C
CH ₃ CH ₃	30	-88,6
CH ₃ OH	32	+64,7
CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	-42,2
CH ₃ CH ₂ OH	46	+78,3
C ₆ H ₅ CH ₃	92	+110,8
C ₆ H ₅ OH	94	+181,4

Tabelul 1.10. Punctele de fierbere ale unor compuși cu greutate moleculară redusă

Compus	Greutate moleculară	Punct de fierbere, °C
CH ₄	16	-161,7
HOH	18	+100,0
CH ₃ OH	32	+64,7
CH ₃ COCH ₃	46	-23,7

Similar, punctul de fierbere al apei este neașteptat de ridicat. Acest lucru poate fi văzut în tabelul 1.10, care compară punctele de fierbere și greutatea moleculară a apei cu alți compuși. Se poate constata, că nu numai apa fierbe cu circa 262°C mai sus decît metanul, hidrocarburi cu greutăți moleculare asemănătoare, dar că punctul de fierbere al apei scade dramatic cînd înlocuim un atom de hidrogen din apă cu un radical metil, chiar dacă în acest fel, greutatea moleculară crește.

Dacă ne reamintim că legătura H—O în grupa hidroxilică are un caracter parțial ionic, ea are ca urmare un dipol moment permanent (fig. 1.4.). Capătul încărcat pozitiv al acestui dipol este atras de capătul încărcat negativ a dipolului unei molecule de apă adiacentă. Această atracție se repetă infinit ducînd la o asociație dipol-dipol [4]. Atracția forțelor dintre hidrogenul pozitiv al unui dipol și un centru încărcat negativ este numit *legătură de hidrogen* și este simbolizat printr-o linie întreruptă. Lichidele ale căror molecule sînt menținute

împreună prin atracție dipol-dipol sint denumite lichide asociate și au în general puncte de fierbere superioare față de lichidele neasociate, unde asemenea atracții sint absente.

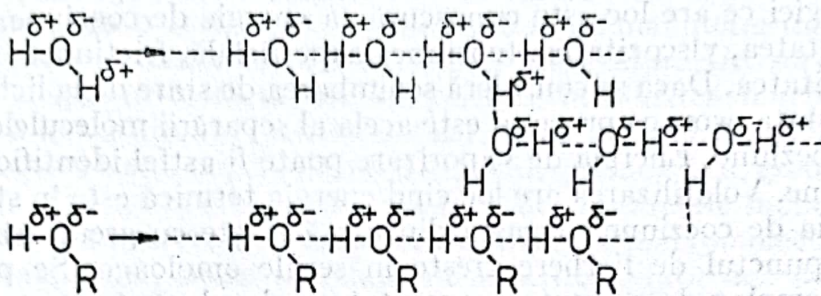


Fig. 1.4. Legături de hidrogen. Atracția dipol-dipol în molecule de apă și de alcool.

Solubilitatea alcoolilor inferiori în apă este, de asemenea, o consecință a legăturii de hidrogen, miscibilitatea mutuală fiind admisă prin legătura de hidrogen între două specii de molecule (fig. 1.5.). În cazul alcoolilor superiori, solubilitatea scade datorită lungimii părții hidrocarbonate. Scăderea efectului legăturii de hidrogen în cazul alcoolilor superiori se poate vedea și din tabelul 1.9., unde se constată că punctele de fierbere a alcoolilor superiori sint mai apropiate de cele ale hidrocarburilor cu greutate moleculară comparabilă, decît în cazul alcoolilor inferiori.

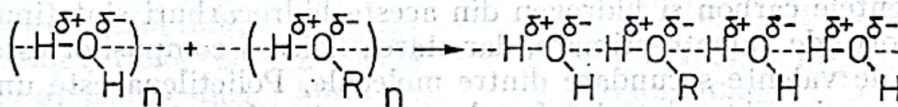
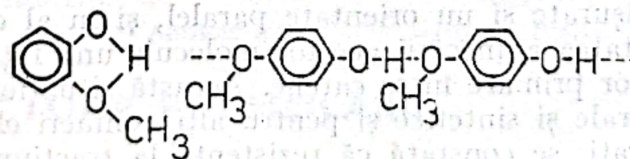


Fig. 1.5. Miscibilitatea mutuală a apei cu alcoolii.

Legăturile de hidrogen pot forma legături intramoleculare și prin urmare *chelați ciclici*. Acest lucru este diferit de exemplele de legături de hidrogen intermoleculare arătate mai sus și duc la puncte de fierbere și solubilități, care sint mai apropiate de cele ale moleculelor neasociate și cu greutate moleculară similară. În cazul legăturilor intramoleculare, forțele de atracție a



O – metoxifenol
(gr. mol 124;
p.f. 205 °C)

Intramolecular

p – metoxifenol
(gr. mol 124;
p.f. 243 °C)

Intermolecular

Fig. 1.6. Legături de hidrogen intramoleculare și intermoleculare.

legăturii de hidrogen sint consumate în interiorul moleculei și nu au efect asupra moleculelor învecinate. Legăturile de hidrogen intramoleculare sint existente în particular, în cazul în care se pot forma inele chelatrice, avînd structuri din cinci sau șase membrii. Acești factori sint ilustrați în fig. 1.6.

1.6. ENERGIA DE COEZIUNE

Forțele intermoleculare duc la formarea de agregate moleculare, iar variația energiei ce are loc este cunoscută ca energie de coeziune. Ea influențează volatilitatea, viscozitatea, tensiunea superficială, fricțiunea, solubilitatea și compatibilitatea. Dacă se consideră schimbarea de stare de la lichid la vapori, se poate constata ușor, că procesul este acela al separării moleculelor împotriva forțelor de coeziune. Energia de vaporizare poate fi astfel identificată cu energia de coeziune. Volatilizarea are loc când energia termică este în stare să depășească energia de coeziune. Aceasta din urmă crește cu greutatea moleculară și ca atare punctul de fierbere crește în seriile omoloage. Se poate ajunge astfel la un omolog de o asemenea greutate moleculară, încât energia de coeziune nu poate fi învinsă sub temperatura de descompunere. Greutățile moleculare la care are loc acest lucru sînt mult sub cele ale polimerilor. Din acest motiv, polimerii nu pot fi vaporizați.

O ilustrare a efectului produs prin creșterea greutății moleculare asupra coeziunii între molecule, respectiv schimbarea proprietăților fizice a hidrocarburilor omoloage, este prezentată mai jos:

CH_4 :	metan, un gaz;
C_5H_{12} :	pentan, un lichid;
$\text{C}_{18-22}\text{H}_{38-46}$:	ceară de parafină, un solid cu punct scăzut de topire;
$\text{C}_{2000}\text{H}_{4002}$:	polietilenă, un solid cu punct ridicat de topire.

Elementele carbon și hidrogen din aceste hidrocarburi sînt ținute împreună prin forțe de valențe primare, dar starea fizică a compușilor este cauzată de forțele de valențe secundare dintre molecule. Polietilena este un solid cu aspect de cauciuc dur, datorită forțelor puternice de valențe secundare, care mențin aceste molecule lungi una de alta. Forțele sînt mult mai mici în cazul moleculelor mici de ceară de parafină, așa după cum arată chiar starea fizică a produsului. Forțele de valențe secundare continuă să descrească pe măsură ce greutatea moleculară scade pînă cînd materialele devin gaze în condiții normale.

Polietilena are calități asemănătoare cu cauciucul din două motive și anume, în primul rînd, datorită faptului că moleculele sînt formate din lanțuri lungi înfășurate și nu orientate paralel, și în al doilea rînd, pentru că există posibilitatea alunecării acestor molecule una față de alta, datorită absenței legăturilor primare între catene. Această situație este tipică pentru cauciucurile naturale și sintetice și pentru alți polimeri elastici. Dacă acești polimeri sînt etirați, se constată că rezistența la tracțiune crește. În urma analizelor cu raze X se constată că polimerii etirați (întinși), nu mai au moleculele încolăcite, ci aranjate într-o structură aproape paralelă. În unele cazuri, moleculele sînt atît de apropiate și într-o structură aproape cristalină. Rezistențe sporite au fost obținute odată cu această stare cristalină.

Există două cauze pentru această creștere a rezistenței ce are loc odată cu orientarea moleculelor. După cum am amintit, forțele de valențe secundare sînt la „suprafața moleculelor“, iar puterea lor este mai mare cînd există o suprafață maximă de contact între molecule. Această condiție există cînd aranjamentul molecular este ordonat, respectiv ele se află paralel una față de alta. Al doilea factor este faptul că descreșterea puterii forțelor de valențe secundare este proporțională cu $1/6$ din distanța dintre molecule. Acest lucru

înseamnă că forțele au o valoare relativ mică dacă moleculele sînt departe una de alta. Studii experimentale au arătat că forțele au influență numai dacă moleculele sînt la o distanță mai mică de 5 Å una de alta. Acest lucru este o idee foarte importantă care are o aplicare practică în industria peluclogenelor. De exemplu, lacurile pe bază de nitroceluloză sau filme realizate cu alți polimeri, au o rezistență la tracțiune mult mai mare dacă s-a folosit un solvent adecvat, decît un solvent necorespunzător. Un solvent bun, cu o viteză de evaporare corectă, nu va permite încolăcirea macromoleculelor, ci dimpotrivă le va alinia într-o structură paralelă, cînd filmul este uscat.

Este cunoscut că acoperirile realizate din polimeri cu greutate moleculară ridicată, prezintă o adeziune slabă față de suprafețele metalice lucioase. Acest lucru este ca urmare a coeziunii ridicate dintre macromoleculele filmului. Ele au o atracție mai mare una față de alta decît față de metal. Adăosul de plastifianți și alte tipuri de rășini, care au molecule mai mici, îmbunătățesc adeziunea, dar după cum este de așteptat, aceste materiale scad proprietățile filmului.

Energia de coeziune se exprimă pe unitatea de volum, în calorii pe centimetru cub. Valoarea este cunoscută ca densitatea energiei de coeziune (DEC). În tabelul 1.11 se prezintă unele valori ale DEC pentru cîțiva polimeri lineari [5] pentru a ilustra efectul structurii asupra acestei cantități și respectiv a proprietăților.

Tabelul 1.11. Densitatea energiei de coeziune a unor polimeri lineari

Polimer	Unitate	DEC, cal · cm ⁻³
Etilenă	—CH ₂ · CH ₂ —	62
Izobutenă	—CH ₂ · CMe ₂ —	65
Butadienă	—CH ₂ —CH=CH—CH ₂ —	72
Stiren	—CH ₂ (CH) (C ₆ H ₅)—	83
Metilmetacrilat	—CH ₂ · CMe(COOMe)—	86
Acetat de vinil	—CH ₂ · CH(OCO · Me)—	86
Clorură de vinil	—CH ₂ · CHCl—	90
Etilentereftalat	—CH ₂ · CH ₂ OCOC ₆ H ₅ COO—	114
Diacetat de celuloză	$\begin{array}{c} \text{CHOAc} - \text{CHON} \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{CH} \qquad \qquad \qquad \text{CHO}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{OAc} \end{array}$	
Acrilonitril	—CH ₂ · CHCN—	163

1.7. STRUCTURA FORMULĂRII

Vopselele sînt fabricate prin amestecarea pigmentului cu o parte din vehicol, măcinarea amestecului pentru a obține o bună dispersie, apoi se adaugă restul vehicolului și se nuanțează produsul obținut la culoarea dorită. Urmează filtrarea particulelor străine și ambalarea. Raportul dintre pigment și vehicol variază în limite largi, în funcție de proprietățile specifice ale pigmentului și ale vehicolului și ale cerințelor impuse acoperirii respective. Raportul poate fi exprimat pe bază gravimetrică sau volumetrică. În formularea vopselelor și în producție se folosește baza gravimetrică. Cu toate acestea, cînd se analizează caracteristicile filmului, este mai bine de a cunoaște concentrația volumetrică a pigmentului în pelicula uscată. Raportul este, de obicei, expri-

mat ca PVC (pigment volume concentration), ceea ce înseamnă, concentrația volumetrică a pigmentului în pelicula uscată. Datorită faptului că greutatea specifică ale pigmentilor variază considerabil, aceeași greutate de diferiți pigmenți, pot ocupa volume total diferite.

Lianții acoperirilor organice se pot prezenta sub următoarele forme: (1) solide, fără conținut de substanțe volatile; (2) soluții în solvenți organici; (3) dispersii în compuși organici volatili; (4) soluții în apă; (5) emulsii în apă. Aceste forme se regăsesc în special în mediu de solvent organic și mediu apos, și ca atare se comportă diferit în acțiunea de umectare a diverselor suprafețe. Tipul organic umectează suprafețele organofilice mult mai repede decât suprafețele hidrofilice și vice versa. Datorită faptului că pigmenții variază în caracteristicile lor de suprafață de la caracter organofilic la caracter hidrofilic, pentru a se obține o dispersie optimă, trebuie dată o atenție deosebită combinației pigment-vehicol. Unii pigmenți sînt tratați la suprafață de către producători, astfel că ei pot fi folosiți atât în medii organofilice cît și hidrofilice. Se folosesc, de asemenea, o varietate de aditivi pentru a ușura umectarea sau dispersia și pentru a menține această dispersie.

Mărimea particulelor de pigmenți variază de la 0,01 microni pentru negru de fum pînă la 25 microni pentru pigmenții naturali. Datorită faptului că particulele foarte fine au o suprafață mult mai mare pe unitatea de greutate decît particulele brute, se necesită o energie mult mai mare, pentru a umecta sau dispersa particule fine în vehiculele vopselelor. Pigmenții, ca și toate particulele de dimensiuni reduse, formează agregate în stare uscată. S-a stabilit că procesele de măcinare sau dispersie folosite în industria de vopsele, distrug agregatele de pigmenți pînă la diverse grade, dar nu reduc dimensiunea particulei individuale de pigment pînă la o valoare înaintată.

Pentru umectarea particulelor fine de pigment, se necesită o cantitate mai mare de vehicol decît în cazul particulelor brute, datorită suprafeței mult mai mari în primul caz. Cantitatea necesară pentru a umecta o anumită cantitate de pigment este cunoscută ca și cantitatea de ulei absorbit și în practică are denumirea de indice de ulei. Consistența vopselei este influențată pînă la o limită de absorbție de ulei a pigmentului. Un indice de ulei ridicat produce o consistență superioară față de un pigment cu un indice de ulei mai scăzut, pentru că se adsoarbe mai mult vehicol pe suprafața pigmentului, și astfel există o cantitate mai mică de vehicol în vopsea. Consistența este de asemenea influențată de raportul pigment-vehicol, viscozitatea vehicolului, reactivitatea pigmentului față de vehicol și de prezența unor materiale ca agenți de dispersie și de umectare. Din moment ce consistența influențează aplicarea și proprietățile de curgere ale acoperirilor, ea trebuie menținută în limite reduse pentru diferite vopsele specifice. Ar părea că o consistență excesivă a unei vopsele poate fi redusă prin adăugare de solvent volatil. Acest lucru va duce însă la reducerea conținutului de solide din vopsea, și, dacă se aplică o astfel de vopsea pe o suprafață dată, folosindu-se un consum specific normal, va rezulta o peliculă mai subțire.

Este, de asemenea, esențial ca vopselele să fie aplicate uniform și la o grosime corectă a filmului, în funcție de condițiile de rezistențe impuse. Defecțiunile unor acoperiri pot rezulta, fie dintr-o aplicare defectuoasă sau a unei pregătiri necorespunzătoare a suprafeței pe care se aplică vopseaua. Aceste faze importante ale acoperirilor organice vor fi discutate pe larg în alte capitole ale prezentei cărți.

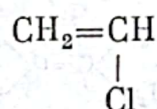
2. STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE POLIMERILOR

2.1. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

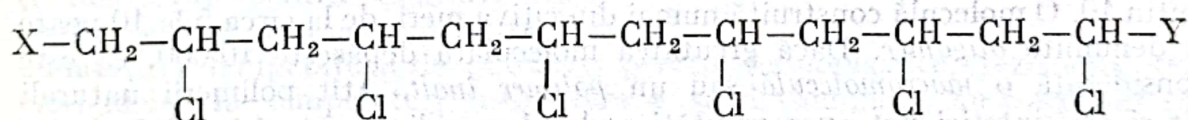
În general, aproape toți lianții lacurilor incolore, ai vopselelor și ai emailurilor sint formați din polimeri, de o importanță deosebită fiind relația dintre structura moleculară și proprietățile fizice și chimice ale peliculei. Cunoașterea acestei relații este esențială pentru a ști modul în care polimerul acționează ca liant și în același timp pentru a alege lianții cei mai corespunzători pentru scopul dorit.

Un *polimer* este o moleculă construită prin repetarea mai multor unități chimice structurale legate una de alta prin legături covalente. Unitatea care se repetă este denumită *mer*. Acest termen trebuie deosebit de termenul de *monomer*, care se referă la moleculele mici folosite ca materii prime pentru producția polimerului.

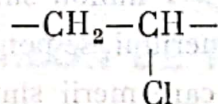
De exemplu, pentru a obține policlorură de vinil, se folosește monomerul nesaturat de clorură de vinil



ca materie primă, monomerii reacționând unul cu altul și formînd un lanț lung, avînd o structură care poate fi reprezentată prin formula



Merul, cea mai simplă unitate structurală în acest polimer este



Lanțul unui polimer stabil este terminat prin grupele terminale X și Y, care pot fi identice sau deosebite. În multe cazuri, natura lui X și Y este necunoscută și, în cazul polimerilor care conțin un număr mare de meri, aceste grupe nu au nici o influență asupra proprietăților polimerului. Exemple de monomeri sint prezentate în tabelul 2.1.

Procesul de formare a polimerului se bazează pe reacția moleculelor de monomeri denumită polimerizare. *Gradul de polimerizare* este numărul de meri din polimeri și este notat de obicei cu litera *n*. Mărimea polimerului poate fi exprimată în același mod cum se folosește în cazul moleculelor mici,

respectiv prin greutatea sa moleculară M . Pentru un polimer construit dintr-un singur mer, rezultă că $M = n\omega$, unde ω este suma greutăților atomice a atomilor ce formează merul.

Tabelul 2.1. Exemple de meri și monomeri în polimeri liniari

Polimer	Mer	Monomer
Polietilenă	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Policlorură de viniliden	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ Clorură de viniliden
Polistiren	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$ $ $ C_6H_5 Stiren
Polioximetilenă (poliformaldehidă)	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ Formaldehidă
Cauciuc natural	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ -\text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{CH}_2- \end{array}$ (cis)	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $ $ CH_3 Fzopren

O moleculă este caracterizată ca un polimer, dacă valoarea n este de cel puțin 10. O moleculă construită numai din câțiva meri, de la circa 5 la 10 poate fi denumită *oligomer*. Dacă greutatea moleculară depășește 10 000, ea este considerată o *macromoleculă* sau un *polimer înalt*. Atât polimerii naturali cit și cei sintetici pot avea greutăți moleculare ridicate. Astfel, celuloza din fibrele de bumbac se crede că atinge greutăți moleculare pînă la 20 milioane, iar polimerii sintetici avînd $M > 1$ milion sînt astăzi deja cunoscuți.

În funcție de structura polimerului, se pot distinge trei tipuri de polimeri:

- Polimeri liniari:** în care merii sînt uniți prin legături covalente, în lanțuri fără ramificații.
- Polimeri ramificați:** în care merii sînt uniți în lanțuri ce conțin puncte de ramificații de unde cresc lanțuri laterale.
- Polimeri reticulați:** care pot fi priviți ca o unificare a lanțurilor de polimeri printr-o pluralitate de legături spațiale.

Cele trei tipuri de polimeri sînt prezentate în fig. 2.1. Cum unghiurile valențelor dintre atomi sînt de obicei de circa 110° și cum lanțurile polimerului

au o oarecare libertate de mișcare, în realitate, polimerul nu va avea o configurație asemănătoare ca aceea prezentată în (b), ci va fi mai mult de forma prezentată în (c). Este de menționat că configurațiile respective sînt tridimensionale și nu în două dimensiuni, cum sînt prezentate în figurile respective.

Polimerii a căror lanțuri sînt menținute împreună prin forțe secundare de valență sînt *solubili* în solvenți adecvați. Sub acțiunea temperaturii, polimerii de acest tip denumiți și *termoplastici*, devin moi și deformabili sub acțiunea unor forțe mecanice, recîștigînd starea solidă după o răcire ulterioară. Pe de altă parte, legăturile covalente care asigură coeziunea într-un polimer reticulat, nu pot fi rupte prin acțiunea solvenților sau printr-o energie cinetică moderată, de exemplu, prin creșterea ușoară a temperaturii la 150–200°C. Un polimer reticulat este din această cauză insolubil și nu se topește. Cu cît reticularea este mai mare, cu atît materialul este mai dur și mai puțin flexibil. iar odată cu creșterea temperaturii, în general, reticularea crește, polimerii de acest tip, fiind denumiți *termorigizi*. Mulți polimeri tind de a deveni friabili și de neprelucrat la temperaturi scăzute. Pe de altă parte, domeniul de înmuiere a altor polimeri este prea scăzut și inadecvat pentru aplicări industriale specifice. Din această cauză, îmbunătățirea temperaturii de înmuiere pentru termoplastice, rezistența termorigidelor la temperaturi înalte fără a se descompune, au constituit subiecte de cercetare intensivă în chimia polimerilor industriali.

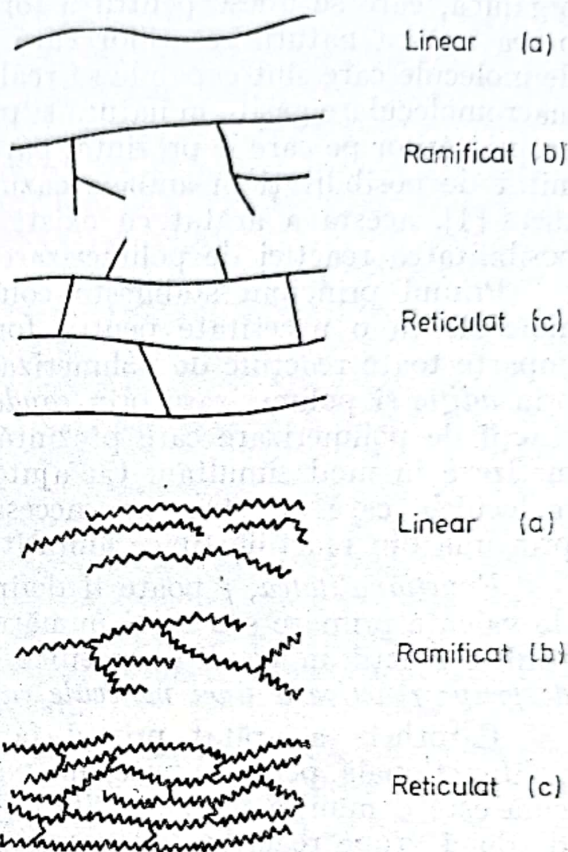


Fig. 2.1. Prezentarea schematică a tipurilor de polimeri.

2.2. CHIMIA REACȚIILOR DE POLIMERIZARE

2.2.1. Funcționalitatea

Complexele moleculare mari pot fi realizate pe două căi: fie prin asocierea a unor molecule mici cu ajutorul unor legături secundare (forțe van der Waals, etc.), sau prin reacții chimice continue între molecule mici, realizîndu-se astfel legături chimice puternice între ele. În primul caz, asociațiile moleculare care există, de exemplu în apă, alcooli și acizi organici, sînt extrem de sensibile la perturbări de natură fizică sau chimică, din moment ce forțele ce leagă moleculele sînt relativ slabe (3 000–6 000 cal/mol). Energia de disociere

a legăturilor chimice primare au un alt ordin de mărime (50 000—100 000 cal/mol). Polimerii naturali și sintetici sint formați din macromolecule construite pe baza legăturilor chimice de acest ultim tip.

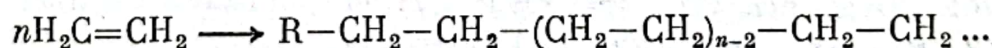
Concepția asupra moleculelor cu greutate moleculară mică din chimia organică, care se unesc pentru a forma molecula unui polimer, ridică întrebarea asupra naturii reacțiilor care produc astfel de polimeri și a tipurilor de molecule care sint capabile să realizeze aceste reacții. Numărul produselor macromoleculare găsite în natură și produse artificiale și, în special, varietatea proprietăților pe care le prezintă, par de la început de a indica un număr nelimitat de posibilități în ambele cazuri. Pe baza cercetărilor făcute de Carothers [1], acesta a arătat că există două principii de bază care determină posibilitatea reacției de polimerizare.

Primul principiu stabilește concepția despre *polifuncționalitatea* unei molecule ca o necesitate pentru formarea polimerului. Al doilea principiu împarte toate reacțiile de polimerizare în două tipuri distincte: polimerizare prin *adiție* și polimerizare prin *condensare*. Mai târziu s-au descoperit câteva reacții de polimerizare care prezintă caracteristicile ambelor tipuri de polimerizare în mod simultan. Cu ajutorul acestor două principii se pot alege moleculele care au structura necesară pentru formarea de macromolecule prin una din reacțiile tipice amintite mai sus.

Funcționalitatea, f , poate fi definită ca și abilitatea de a forma legături de valențe primare sau ca și numărul de poziții dintr-o moleculă disponibile pentru reacții în condiții specifice. Ca atare, *funcționalitatea este numărul de grupe reactive a unei molecule care pot reacționa cu alte molecule*.

Carothers a arătat primul faptul că o moleculă trebuie să fie bi sau polifuncțională, pentru a putea lua parte într-o reacție de polimerizare. O moleculă este denumită bi sau polifuncțională, dacă conține două sau mai mult de două grupe reactive sau funcționale. Exemple de molecule bifuncționale sint hidroxi sau aminoacizi, dialcoolii, diamine sau acizi dicarboxilici; moleculele polifuncționale conțin una sau mai multe grupe funcționale suplimentare. Aceste molecule reacționează una cu alta prin grupele lor active dar, cum două sau mai multe din ele se află pe fiecare moleculă, reacția continuă în două sau trei direcții, formându-se molecule lineare sau tridimensionale.

Un alt tip de bifuncționalitate este prezentat de un număr mare de molecule ce conțin legături duble sau triple. Sub influența căldurii sau a luminii sau a unei alte radiații, electronii de ordinul doi (sau π) a dublei legături pot intra într-o stare de excitație și pot deveni disponibili pentru o reacție bifuncțională a moleculei. Reacția poate fi exprimată astfel



Un alt mod de a induce bifuncționalitatea într-o moleculă ce conține o dublă legătură este prin realizarea unei polarități ridicate în structura originală neutră sau slab polară. Acest lucru poate fi îndeplinit prin introducerea în amestecul de reacție a unei molecule polare, ca de exemplu trifluorura de bor. Astfel s-a constatat că în această polimerizare (ionică), este necesară prezența unor cantități mici de cocatalizator, ca de exemplu apa, care formează un compus molecular de polaritate ridicată cu catalizatorul principal. Dacă un astfel de compus de polaritate mare se apropie de o moleculă

de monomer conținând o dublă legătură, se poate separa o sarcină din această dublă legătură, prin deplasarea a doi electroni π . Acești electroni se vor plasa la una din capetele specifice ale moleculei, cauzând o încărcare negativă în acest loc și formându-se o sarcină pozitivă la celălalt capăt. În fig. 2.2 a se ilustrează separarea sarcinii într-o formă schematică, respectiv cum noua moleculă poate fi începutul lanțului polimeric.

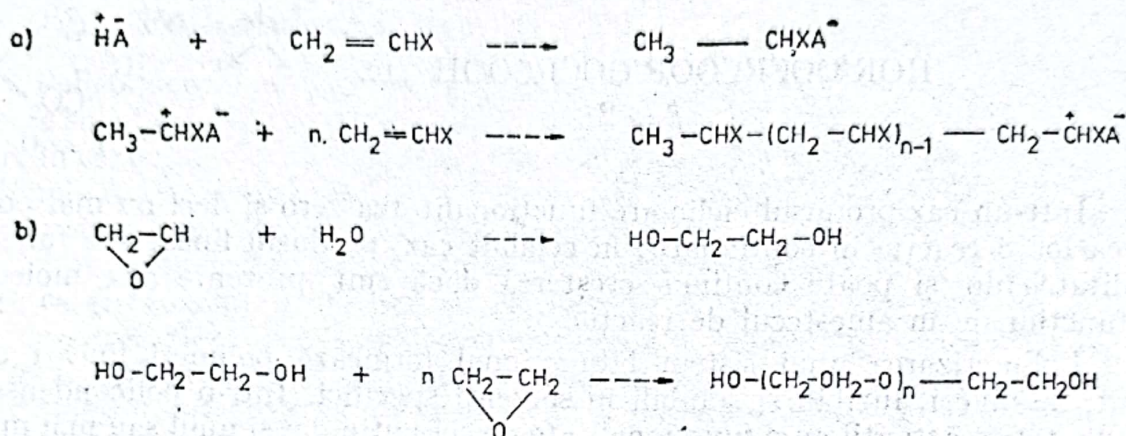
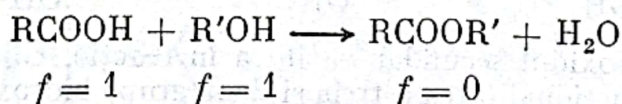


Fig. 2.2. Exemple de lanțuri de polimeri inițiate cu molecule bifuncționale.

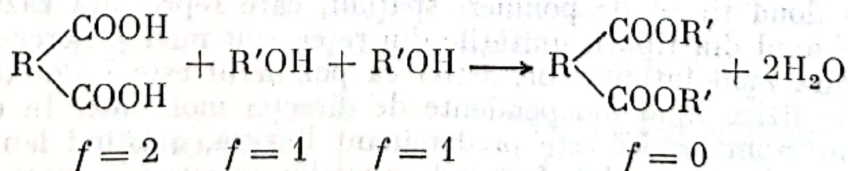
Molecule bifuncționale pot rezulta prin deschiderea unor inele cu trei sau mai mulți membrii, ca de exemplu în cazul formării unor molecule de polimeri din oxid de etilenă sau tetrahidrofuran.

Un exemplu a unei reacții generale este dat în fig. 2, 2b.

În esterificarea unui acid monobazic cu un acid monohidroxic, fiecare moleculă are numai o unitate funcțională ($f = 1$) și interacțiunea celor două molecule formează un ester care nu mai conține grupe funcționale și deci reacția nu merge mai departe:

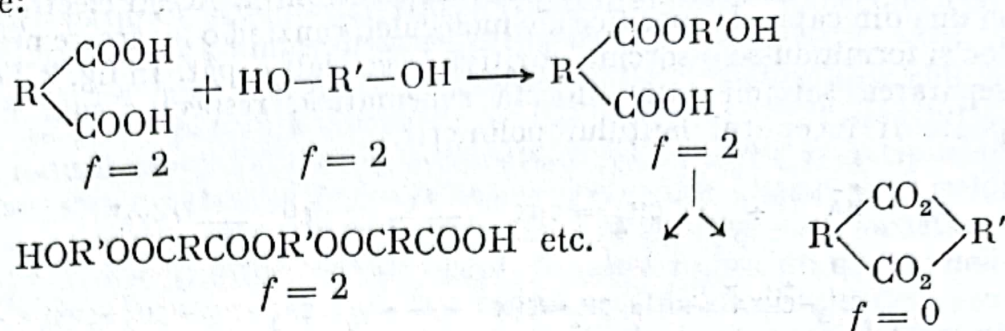


Dacă însă un acid bibazic este esterificat cu doi echivalenți de alcool monohidroxic, cele două grupe carboxilice ale moleculei de acid reacționează cu grupele hidroxicale ale moleculelor de alcooli și produsul este din nou un ester neutru și care nu conține grupe funcționale reactive:



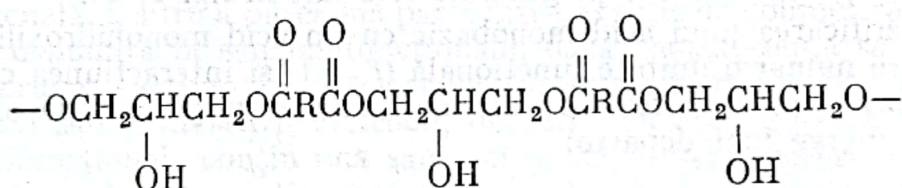
Dacă acidul bibazic reacționează cu un echivalent de alcool dihidroxilic, există două posibilități. În ambele cazuri, prima fază cuprinde reacția unei grupe carboxilice cu o grupă hidroxică, molecula rezultată, având încă două grupe funcționale reactive diferite. Acest produs va putea continua reacția, fie prin închiderea unui inel *intramolecular* sau printr-o reacție *intermoleculară*

a grupelor funcționale a produsului cu cele ale moleculelor ce se află în amestecul de reacție:



Într-un caz produsul ciclic are funcționalitatea zero și deci nu mai poate avea loc o reacție în continuare; în celălalt caz, produsul linear are funcționalitatea doi și poate continua creșterea dacă sînt prezente alte molecule bifuncționale în amestecul de reacție.

Polimerizarea unui sistem bifuncțional formează polimeri lineari care sînt, de obicei, fuzibili și solubili în solvenți specifici. Într-o policondensare, unde toți reactanții au o funcționalitate de cel puțin doi și unul sau mai mulți reactanți au o funcționalitate mai mare decît doi, se formează o moleculă reticulată, tridimensională, care este curent denumită ca *polimer spațial*. Astfel, de exemplu, în esterificarea unui acid bibazic cu glicerina, fiecare moleculă de glicerina poate fi considerată, în faza inițială a reacției, ca avînd o funcționalitate *reală* de doi, pentru că hidroxilii primari sînt esterificați mult mai repede decît hidroxilul secundar. Se formează lanțuri de tipul următor:



Eventual, hidroxidul secundar va intra în reacție. Glicerina își va exercita abia acum funcționalitatea a treia și două grupe hidroxilice nereacționate din lanțuri diferite pot forma poduri intermoleculare prin reacția unei molecule de acid bibazic. Înainte de a se întîmpla acest lucru, amestecul de reacție există ca un *sol coloidal*, gradul de polimerizare fiind ridicat dar finit. În momentul cînd începe reticularea, gradul de polimerizare crește foarte repede și are loc o rezinificare ireversibilă, poliesterul devine infuzibil și insolubil.

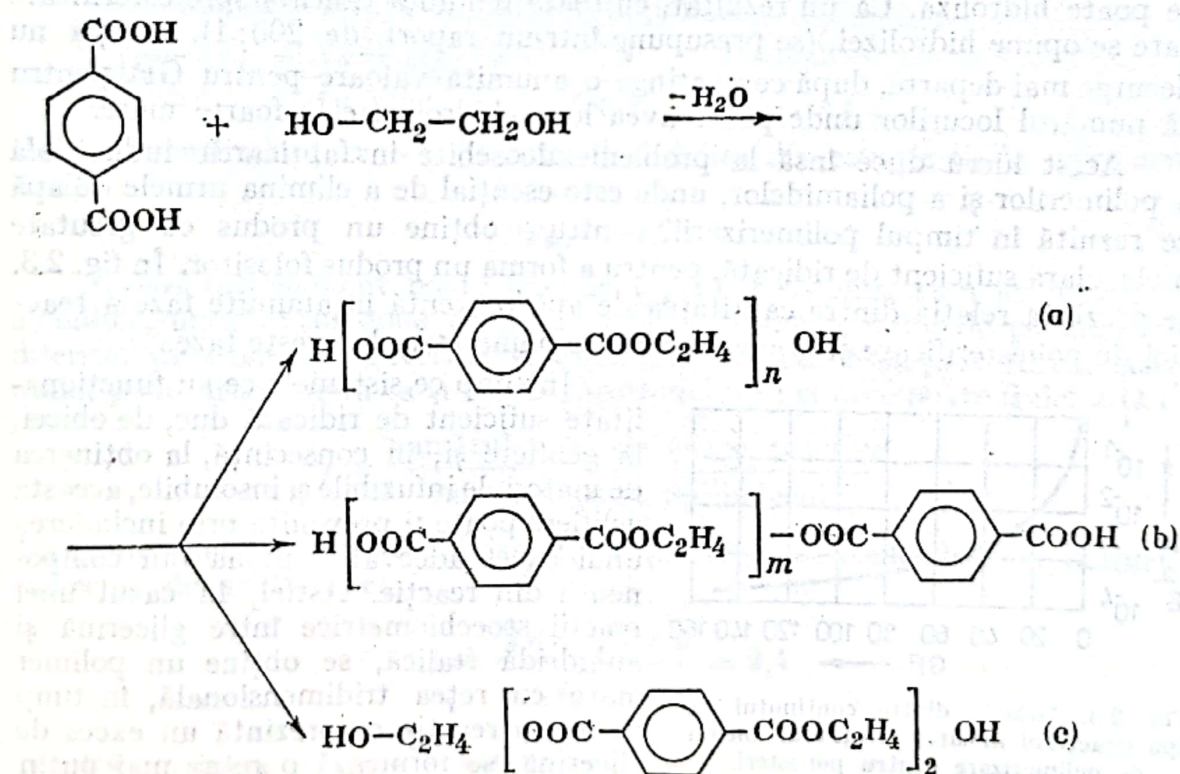
Există două tipuri de polimeri spațiali, care reprezintă cazurile limită ideale. Într-unul din tipuri, unitățile din rețea sînt mici și neregulate și sînt legate într-un mod întîmplător, astfel că polimerul este *izotrop*, respectiv proprietățile fizice fiind independente de direcția moleculei. În celălalt tip, structura macromoleculei este predominant lineară, existînd lanțuri reticulate în fișii orientate regulat, formînd un mediu *anizotrop*. Între aceste două extreme pot exista multe tipuri intermediare.

În concluzie, polimerii pot rezulta prin reacții *intermoleculare* dintre molecule ce au funcționalitatea egală sau mai mare de doi. Prin reacția intermoleculară a moleculelor bifuncționale se vor forma numai polimeri lineari. Polimerii ramificați sau tridimensionali vor rezulta prin reacția moleculelor

polifuncționale, dacă reacția este dusă suficient de departe, fiind asigurate în același timp funcționalități egale sau mai mari de trei. Cu câteva excepții, polimerii lineari sînt solubili și fuzibili, în timp ce polimerii reticulați sînt infuzibili și insolubili.

2.2.2. Policondensarea

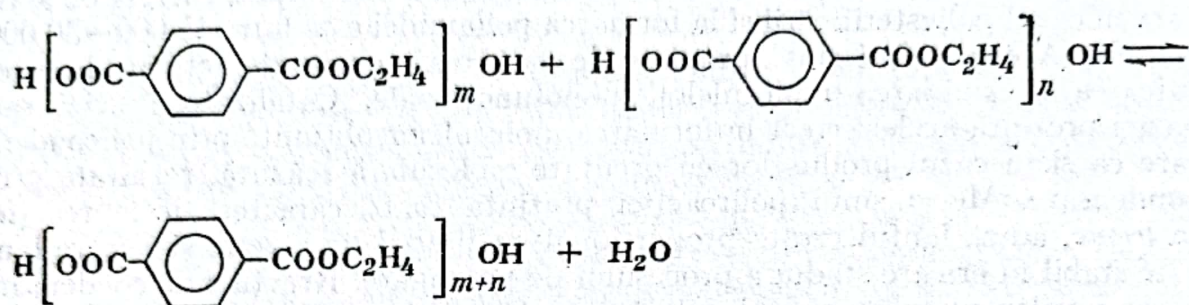
Policondensarea decurge în principiu în același mod ca și condensarea dintre substanțele cu greutate moleculară redusă. De exemplu, energia de activare în cazul poliesterificării și la formarea poliamidei este între 15 000—30 000 cal/mol. Aceste valori sînt apropiate de valoarea energiei de activare la esterificarea și amidarea moleculelor monofuncționale. Catalizatorii acizi sau bazici prezintă același efect în formarea moleculelor obținute prin policondensare ca și în cazul produselor cu greutate moleculară scăzută, rezultate prin condensare. Mecanismul polireacției prezintă toate caracteristicile reacției în *trepte*, adică lanțul crește proporțional cu timpul de reacție și fiecare lanț este stabil în oricare stadiu a procesului de propagare. Reacțiile de condensare a compușilor cu greutate moleculară scăzută, sînt reacții de echilibru. În policondensări se mențin aceleași principii, dar cu unele complicații posibile. Dacă considerăm, de exemplu, esterificarea acidului tereftalic cu etilenglicol, se pot forma trei tipuri de polimeri:



Tipul *a* este un polimer cu un terminal carboxilic și un terminal hidroxic, *b* este un polimer cu două terminale carboxilice și *c* este un polimer cu două terminale hidrolice. Preferința pentru fiecare tip este dependentă de concentrația inițială a reactanților. Moleculele de tip *a* apar în cantități mari, numai cînd raportul molar al reactanților este egal cu unu. Un exces de acid duce ca toți polimerii să fie de tip *b*, iar un exces de glicol duce la mole-

cule de tip c. Cantitatea n sau m sau z din formulele de mai sus este denumită *grad de polimerizare* $\overline{GP}$ și depinde în parte de concentrația reactantului. Dacă toate moleculele de acid sint consumate, polimerizarea nu decurge mai departe. Dacă există un exces molar de glicol, acest lucru poate fi numai cind $\overline{GP}$ nu este prea mare.

Condițiile de esterificare sint de așa natură încît există o oarecare tendință de hidroliză a moleculelor polymerului și respectiv poate avea loc o depolimerizare. Astfel în reacția



posibilitatea hidrolizei este foarte mare. Există numai două locuri unde se poate forma legătura esterică, dar sint $m + n$ locuri, unde legătura esterică se poate hidroliza. Ca un rezultat, cu toată tendința ridicată spre esterificare care se opune hidrolizei, (se presupune într-un raport de 200:1), reacția nu decurge mai departe, după ce se atinge o anumită valoare pentru $\overline{GP}$, pentru că numărul locurilor unde poate avea loc — hidroliza — este foarte mare.

Acest lucru duce însă la probleme deosebite în fabricarea industrială a polymerilor și a poliamidelor, unde este esențial de a elimina urmele de apă ce rezultă în timpul polimerizării, pentru a obține un produs cu greutate moleculară suficient de ridicată, pentru a forma un produs folositor. În fig. 2.3. se prezintă relația dintre cantitatea de apă prezentă în anumite faze a reacției de poliesterificare și gradul mediu de plimerizare la aceste faze.

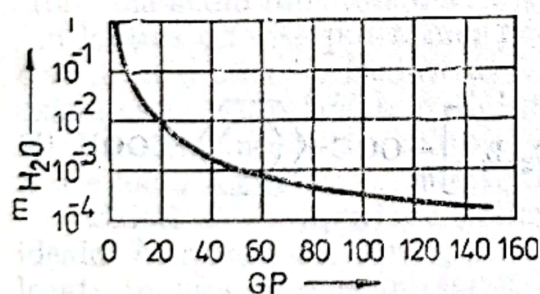


Fig. 2.3. Relația dintre conținutul de apă (fracțiuni molare) și gradul mediu de polimerizare pentru poliesteri.

natură hidroxilică. Excesul de glicerină servește la esterificarea tuturor grupelor acide înainte de a se forma o rețiculare infinită. O astfel de moleculă este redată în fig. 2.4.

Carothers [2] a dezvoltat o relație dintre funcționalitate, grad de polimerizare, extinderea reacției și formarea gelului. Această ecuație dă posibilita-

În timp ce sistemele ce au funcționalitate suficient de ridicată duc, de obicei, la gelifiere și, în consecință, la obținerea de materiale infuzibile și insolubile, această gelifiere poate fi prevenită prin includerea unui exces adecvat a unuia din componentii din reacție. Astfel, în cazul unei reacții stoechiometrice între glicerină și anhidridă ftalică, se obține un polymer mare cu rețea tridimensională, în timp ce într-o reacție ce prezintă un exces de glicerină, se formează o rețea mai puțin extinsă, în care grupele terminale sint de

tea prezicerii condițiilor în care ar fi probabilă gelifierea, efectul agenților de blocare și extinderea cerută pentru gradul de polimerizare dorit.

Carothers consideră un sistem având N_0 molecule, fiecare moleculă având f grupe funcționale și oricare din grupele funcționale fiind capabile de a reacționa cu oricare altă grupă aflată pe o altă moleculă.

N_0 — este numărul de molecule de monomer la începutul reacției;
 $f \times N_0$ — numărul de grupe funcționale la începutul reacției.

Fiecare reacție intermoleculară va reduce numărul moleculelor cu 1 și numărul de grupe funcționale cu 2.

Dacă se consideră situația în care reacția a ajuns așa de departe, încât sînt prezente un număr de N molecule, atunci

x — gradul de polimerizare = N_0/N

Numărul de reacții = $N_0 - N$

Numărul de grupe funcționale ce au reacționat = $2N_0 - N$.

Gradul de extindere al reacției:

$$p = \frac{\text{numărul de grupe funcționale reacționate}}{\text{numărul inițial de grupe funcționale}}$$

$$\text{Astfel, } p = \frac{2(N_0 - N)}{f \times N_0} = \frac{2}{f} - \frac{2N}{f \times N_0} = \frac{2}{f} - \frac{2}{x \times f}$$

Reacția continuînd, $x \rightarrow \infty$, termenul al doilea din ecuație tinde spre zero
 Astfel

$$p_{gel} = 2/f$$

Același raționament poate fi aplicat pentru sisteme, cum ar fi rășinile alchidice, unde avem două tipuri diferite de grupe funcționale pe molecule diferite, de exemplu, glicerina și anhidrida ftalică. Funcționalitatea sistemului poate fi calculată ca și media funcționalității și care poate fi definită ca

$$f = \frac{\text{numărul total de grupe reactive}}{\text{numărul total de molecule}}$$

Dacă, de exemplu, avem un sistem, conținînd 2 molecule de glicerină și 3 molecule de acid ftalic:

$$f = \frac{2 \times 3 + 3 \times 2}{2 + 3} = 2,4$$

rezultă o valoare $p_{gel} = \frac{2}{2,4} = 0,833$.

În practică, s-a găsit însă că gelifierea apare la grade mai scăzute de reacție decît cele prevăzute de ecuația lui Carothers. Rațiunea acestei discrepante a fost explicată de Carothers, dar de fapt, elucidarea ei completă a fost făcută de Flory [3]. Acesta consideră că gelifierea va avea loc, nu cînd toate moleculele s-au unit într-o singură moleculă, ci atunci cînd s-a format o singură

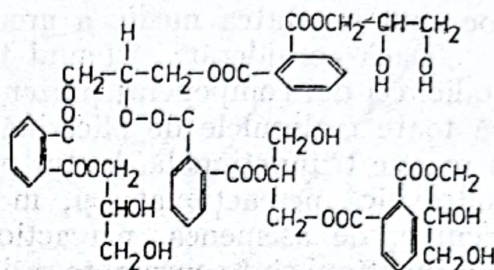


Fig. 2.4. Moleculă reticulată cu exces de glicerină.

moleculă infinit de mare și a mai rămas un număr mare de produse cu greutate moleculară scăzută. Prin „moleculă infinit de mare” Flory înțelegea o moleculă de aceeași ordine de mărime ca și a reactorului respectiv, care, în comparație cu moleculele normale, poate fi considerată ca infinit de mare. După Carothers, condiția de gelifiere este ca numărul mediu al greutății moleculare să devină infinit. Spre deosebire, condiția lui Flory este că gelifierea are loc cînd greutatea medie a greutății moleculare devine infinită.

Dacă considerăm sistemul triol-acid bibazic, de exemplu, glicerină-acid ftalic, cei doi componenți prezenți în cantități echivalente, putem presupune, că toate moleculele de glicerină ar putea reacționa bifuncțional înainte de o reacție trifuncțională, lanțul poliesteric conține astfel o treime din grupele hidroxilice nereacționate și, în consecință, o treime din anhidrida ftalică rămîne, de asemenea, nereacționată. La acest punct, numai două treimi din funcțiuni sînt consumate și deci $p = 0,67$. Atît timp, cît produsul de reacție este un polimer linear, nu va avea loc gelifierea. Dacă reacția însă merge mai departe, va avea loc reticularea, care va fi însoțită de gelifiere. Cu alte cuvinte, 67 la sută este extinderea minimă a reacției înainte de a putea apărea gelifierea și 83 la sută este extinderea maximă. Cele mai multe valori incipiente de gelifiere găsite de diverși cercetători sînt amplasate între limitele prezentate mai sus.

Raționamentul de mai sus este însă numai aproximativ și nu ține seama de distribuția mărimii moleculare la o anumită valoare medie a masei polimerului, iar lungimea este considerată cu aceeași valoare la fiecare fază a polimerizării, în timp ce în realitate este media greutății seriilor de diferite valori, lucru demonstrat prin separarea fracțiunilor de polimer, avînd grade diferite de polimerizare, și numai un aspect aparent omogen.

Un raționament mult mai satisfăcător care ține cont de probabilitatea statistică a valorii întîmplătoare a fiecărei lungimi a lanțului, a fost dezvoltat de Flory [4], Stockmayer [5] și de alți colaboratori.

2.2.2.1. Cinetica policondensării liniare

Mecanismul fiecărei reacții chimice este cel mai bine obținut din date cinetice. În studiile de polimerizare datele cinetice sînt legate de viteza de dispariție a monomerului și de desăvîrșire a polimerizării. *Gradul de extindere a polimerizării* nu trebuie confundat cu gradul de polimerizare. Primul termen se referă la cantitatea de polimer formată într-o reacție de polimerizare într-un timp oarecare, pe cînd cel de-al doilea se referă la numărul de mezo-meri dintr-un lanț de polimer.

Determinarea extinderii pînă la care monomerii au fost convertiți în polimeri într-un anumit timp, este necesară pentru determinarea cineticii polimerizării. Dacă luăm în considerare reacția între cantități echivalente de acid bibazic și un glicol, ca și în cazul esterificărilor simple, reacția este catalizată de acizi. În absența catalizatorului, viteza de reacție este proporțională cu produsul dintre concentrația hidroxilului și pătratul concentrației carboxilului pentru că în aceste condiții o moleculă de acid care suferă o esterificare, funcționează ca și catalizator și putem scrie:

$$-\frac{d[c\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}] \quad (2-1)$$

Dacă concentrațiile c ale grupelor carboxilice și hidroxilice sînt egale

$$-\frac{dc}{dt} = kC^2 \quad \text{și} \quad 2kt = \frac{1}{c^2} - \text{const.} \quad (2-2)$$

Dacă introducem extinderea reacției p , definită ca fracțiunea grupelor funcționale care au reacționat în timpul t , atunci

$$c = c_0(1 - p) \quad (2-3)$$

și

$$2c_0^2kt = \frac{1}{(1 - p)^2} + \text{const.} \quad (2-4)$$

iar reprezentarea grafică a relației $1/(1 - p)^2$ va fi liniară în timp. Rezultatele experimentale sînt prezentate în fig. 2.5.

Valorile la 202°C au fost multiplicat cu 2 [11].

Dacă participă numai reactanți bi-funcționali și nu au loc reacții secundare, numărul de grupe carboxilice nereacționate egalează numărul total de molecule din sistem, notat cu N . Dacă grupele de acizi sau de glicoli sînt definite ca unități structurale, numărul de carboxili prezenți inițial este egal cu numărul total de unități structurale prezente, notat cu N_0 . Numărul mediu al gradului de polimerizare $\bar{x}_n$ devine:

$$\bar{x}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{c_0}{c} = \frac{1}{1 - p} \quad (2-5)$$

Reprezentarea grafică din fig. 2.5. arată că esterificarea necatalizată necesită timp îndelungat pentru atingerea gradului de polimerizare. Rezultatele mai bune se obțin prin adăugarea în sistem a unor cantități mici de catalizator, conținutul acestuia rămînînd constantă pe parcursul reacției. În acest caz, concentrația catalizatorului poate fi introdusă în constanta de viteză:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k'[\text{COOH}][\text{OH}]$$

$$-\frac{dc}{dt} = k'c^2 \quad (2-6)$$

$$c_0k't = \frac{1}{1 - p} + \text{const.}$$

Din reacția de mai sus se constată că $\bar{x}_n$ crește linear cu timpul de reacție (fig. 2.6). Reacții similare au fost demonstrate ca fiind lineare pînă la o valoare $\bar{x}_n = 90$, care corespunde pînă la greutatea moleculară de 10 000.

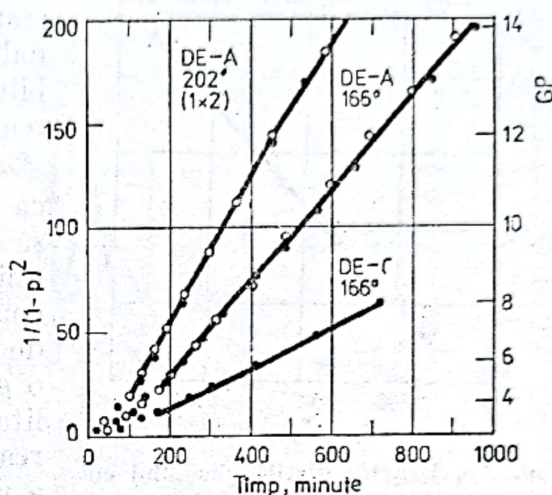


Fig. 2.5. Reacții ale dietilenglicolului (DE) cu acid adipic (A) și acid caproic (C). Valorile la 202°C au fost multiplicat cu 2—[6].

Ecuatii similare cu ecuația 2-6 pot fi scrise pentru fiecare specie moleculară din amestecul de reacție. Din aceste ecuații se pot deriva distribuțiile greutăților moleculare în policondensări. Aceeași relație poate fi obținută mult mai repede prin considerații statistice [7].

Extinderea reacției p este definită ca și probabilitatea ca o grupă funcțională să fi reacționat în timpul t . Această definiție este în întregime echivalentă cu definiția precedentă a lui p , respectiv ca și fracțiunea grupelor funcționale care au reacționat. Înseamnă că probabilitatea de a găsi o grupă funcțională nereacționată este de $1 - p$.

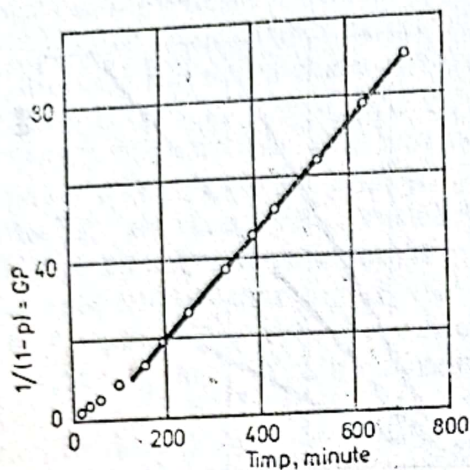


Fig. 2.6. Reacția dietilenglicolului cu acid adipic catalizată cu 0,4 la sută acid *p*-toluen sulfonic.

Să găsim în continuare probabilitatea ca o anumită moleculă aleasă la întâmplare să fie un x -mer, respectiv să conțină x unități ce se repetă. O astfel de moleculă conține $x - 1$ grupe funcționale reacționate, de exemplu, carboxili și la unul din capete o grupă nereacționată de acest tip. Probabilitatea de a găsi o singură grupă carboxilică reacționată în moleculă este p , și aceea de a găsi $x - 1$ din ele în aceeași moleculă este p^{x-1} . Prezența unei grupe nereacționate are probabilitatea de $1 - p$. Înseamnă că probabilitatea de a găsi molecula completă este $p^{x-1} \cdot (1 - p)$. Acest lucru este adevărat și pentru toate moleculele care conțin x meri. Dacă există un număr total de N molecule, numărul total al x -metrilor este

$$N_x = N p^{x-1} (1 - p) \quad (2-7)$$

Dacă numărul total al unităților prezente este N_0 , atunci

$$N = N_0 (1 - p)$$

și

$$N_x = N_0 (1 - p)^2 \cdot p^{x-1} \quad (2-8)$$

Această relație este funcția numărului de distribuție pentru o polimerizare lineară în trepte la o extindere p .

Raportul greutății w_x a celor x meri este dat de relația

$$w_x = \frac{x N_x}{N_0} = x (1 - p)^2 p^{x-1} \quad (2-9)$$

Această relație este funcția greutății de distribuție pentru o polimerizare lineară în trepte la o extindere p a reacției. Ecuatiile 2-3 și 2-9 sînt prezentate în fig. 2.7. și 2.8.

Gradele medii de polimerizare pot fi obținute din funcțiile de greutate sau numerice ale distribuției. Numărul mediu al gradului de polimerizare

x_n , calculat în acest fel este prezentat în ecuația (2-5). Greutatea medie a gradului de polimerizare este

$$\bar{x}_w = \frac{1+p}{1-p} \quad (2-10)$$

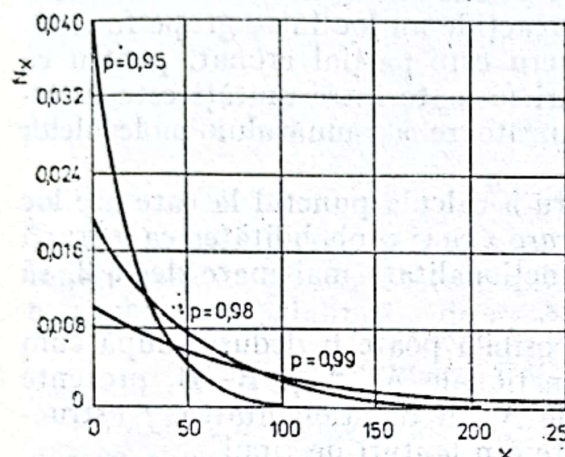


Fig. 2.7. Numărul distribuției fracțiunii molare a lanțurilor moleculare într-o reacție de polimerizare liniară în trepte pentru o serie de extinderi p ale reacției [7].

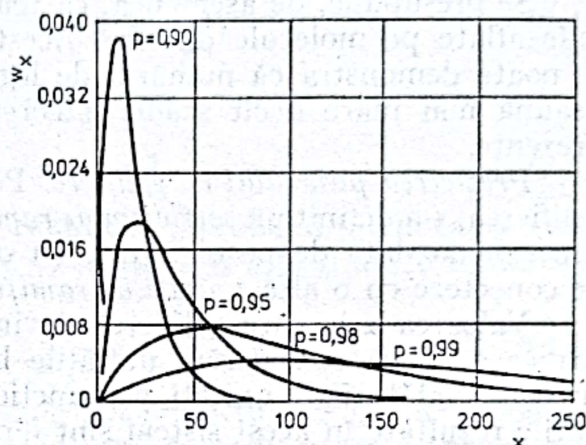


Fig. 2.8. Distribuția fracțiunii de greutate a lanțurilor moleculare într-o reacție de polimerizare liniară pentru diverse extinderi p ale reacției.

Lărgimea curbei de distribuție a greutății moleculare:

$$\frac{x_w}{x_n} = 1 + p \quad (2-11)$$

La extinderi mari ale reacției avem deci,

$$\frac{x_w}{x_n} \rightarrow 2,0 \quad (2-12)$$

2.2.2.2. Distribuția moleculară în policondensarea tridimensională

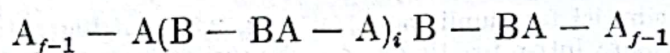
Polimerii tridimensionali de acest tip se obțin prin policondensarea reactanților ce au mai mult de două grupe funcționale pentru fiecare moleculă. Structurile acestor polimeri sînt mult mai complexe decît a polimerilor liniari obținuți prin reacții în trepte. Polimerizarea tridimensională este complicată în practică prin apariția *gelifierii*, respectiv prin formarea unui polimer cu o reticulare infinită. Apariția dintr-o dată a gelifierii marchează împărțirea amestecului de reacție în două părți: *gelul*, care este insolubil în toți solvenții obișnuiți și *solul*, care rămîne solubil și poate fi extras din gel. Pe măsura desfășurării reacției de polimerizare, înaintea apariției punctului de gelifiere, cantitatea de gel crește în detrimentul solului și amestecul se transformă repede dintr-un lichid viscos într-un material elastic cu o vîscozitate infinită. O trăsătură importantă a apariției gelifierii este numărul mediu redus al masei moleculare a amestecului la punctul de gelifiere, în timp ce masa moleculară medie devine infinită.

În considerația statistică a polimerizării tridimensionale în trepte, se presupune că toate grupele funcționale sînt reactive în aceeași măsură și independent de greutatea moleculară și de viscozitate. Această presupunere nu este corectă, de exemplu, în cazul glicerinei, unde grupa hidroxilică secundară este mai puțin reactivă decît celelalte două grupe hidroxilice primare. Această complicație nu influențează însă concluziile generale ale teoriei.

Se presupune, de asemenea, că toate reacțiile au loc între grupe funcționale aflate pe molecule diferite. Acest lucru este parțial eronat, pentru că se poate demonstra că numărul de legături formate între unități este întotdeauna mai mare decît scăderea corespunzătoare a numărului moleculelor prezente.

Prezicerea punctului de gelifiere. Pentru a calcula punctul la care are loc gelifierea, s-a definit un *coeficient de ramificare* α ca și probabilitatea ca o grupă funcțională dată de pe o unitate cu o funcționalitate mai mare decît 2, să se conecteze cu o altă unitate de ramificare.

Valoarea α la care gelifierea devine posibilă poate fi dedusă, după cum urmează. Dacă considerăm unitățile bifuncționale A—A și B—B, prezente în sistem alături de unități polifuncționale A_f cu funcționalitatea f , structurile rezultate în acest sistem sînt formate din lanțuri de tipul



unde i poate avea orice valoare. Criteriul de formare a gelului este acela că cel puțin unul din segmentii de tipul de mai sus se va conecta cu o altă unitate de ramificare. Probabilitatea acestei conexiuni este $1/(f-1)$ și ca atare valoarea critică pentru gelifiere este [8]:

$$\alpha_c = \frac{1}{f-1} \quad (2-13)$$

Aici f este funcționalitatea unității de ramificare. Dacă în sistem sînt prezente mai multe tipuri de unități de ramificare, se poate folosi în ecuația 2-13 o medie f a tuturor tipurilor de unități de ramificare.

Pentru a obține valoarea lui α pentru o extindere a reacției p , se consideră probabilitatea de a obține un segment de tipul arătat mai sus. Dacă extinderile reacției pentru grupurile A și B sînt p_A și p_B , iar raportul grupelor A de pe unitățile de ramificare față de totalitatea grupelor A în amestec este p , probabilitatea ca o grupă B să reacționeze cu o unitate de ramificare este $p_B p$; în cazul cînd A este bifuncțional, $p_B(1-p)$. Probabilitatea de a se obține un segment de tipul arătat este dată de relația:

$$p_A [p_B(1-p)p_A]^i p_B p$$

Prin însumarea tuturor valorilor pentru i ,

$$\alpha = \frac{p_A \cdot p_B \cdot p}{1 - p_A p_B (1 - p)} \quad (2-14)$$

Atît p_A cit și p_B pot fi eliminate din această expresie prin definirea următoarei relații $r = N_A/N_B$, și deci $p_B = r p_A$. Atunci

$$\alpha = \frac{r \cdot p_A^2 \cdot p}{1 - r p_A^2 (1 - p)} = \frac{p_B^2 \cdot p}{r - p_B^2 (1 - p)} \quad (2-15)$$

În cazul unor situații speciale, se pot obține relații mai simple. Dacă sint prezentate numere egale de grupe A și B, $r = 1$ și $p_A = p_B = p$:

$$(r - 1) \quad \alpha = \frac{p^2 \rho}{1 - p^2(1 - \rho)} \quad (2-16)$$

În cazul în care nu există unități A—A, $\rho = 1$ și

$$\alpha = r p_A^2 = \frac{p_B^2}{r}. \quad (2-17)$$

În cazul în care există ambele condiții,

$$(r = \rho = 1) \quad \alpha = p^2 \quad (2-18)$$

În final, dacă există numai unități ramificate, probabilitatea ca o grupă funcțională de pe o unitate ramificată să ducă la o altă unitate ramificată, este chiar probabilitatea de reacție:

$$(\text{numai unități ramificate}) \quad \alpha = p \quad (2-19)$$

Punctul de gelifiere observat experimental. Punctul de gelifiere poate fi observat precis, în momentul în care amestecul ce polimerizează, pierde fluiditatea. Prin determinări efectuate în acest stadiu, se pot titra grupele funcționale prezente și astfel se poate obține valoarea lui p la punctul de gelifiere.

Într-o serie de experimintări cu glicerină și acizi dibazici, gelifierea apare la $p = 0,765$. În acest caz, ecuația 2—18 prezintă valori apropiate, respectiv

$$\alpha_c = p^2 = 0,58 \quad \text{și} \quad p = 0,76$$

În mai multe cazuri cercetate, Flory a obținut valori pentru α_c întotdeauna ceva mai ridicate decît cele calculate teoretic. Această discrepanță este atribuită reacției unor grupe funcționale care formează legături intramoleculare și care nu contribuie la structura reticulată. Din acest motiv reacția trebuie dusă puțin mai departe pentru a se atinge punctul critic.

Funcțiile de distribuție pentru polimerii tridimensionali sînt obținute cu mai mare dificultate decît acelea ale polimerilor lineari, vezi ecuațiile 2-8 și 2-9. Ele depind de funcționalitate și de cantitățile relative ale tuturor unităților ce iau parte la reacție. Dacă se consideră reacția unor echivalenți a doi monomeri trifuncționali și care au toate grupele funcționale de aceeași reactivitate, funcția greutatei de distribuție este

$$w_x = \left[\frac{(fx - x)f}{(x - 1)(fx - 2x + 2)} \right] p^{x-1} (1 - p)^{fx - 2x + 2} \quad (2-20)$$

Această ecuație este analoagă cu ecuația 2-9. Primul factor aflat în paranteză reprezintă numeroșii izomeri ai unui x -mer polifuncțional și are, în cazul unui polimer, linear, valoarea x . Termenul al doilea este probabilitatea existenței a $x - 1$ legături într-un x -mer, iar ultimul termen este probabilitatea existenței a

$$(f - 2)x + 2 = fx - 2x + 2 \quad \text{legături nereacționate.}$$

În fig. 2.9. se prezintă distribuția greutatei polimerilor ramificați în trepte și care prezintă funcționalitate în creștere și se constată că ea este mai mare față de polimerizarea lineară la o extindere echivalentă a reacției [9].

În fig. 2.10, fracțiunea de masă a diverselor specii moleculare este reprezentată grafic în raport cu $\alpha = p$. Spre deosebire de cazul linear (fig. 2.9

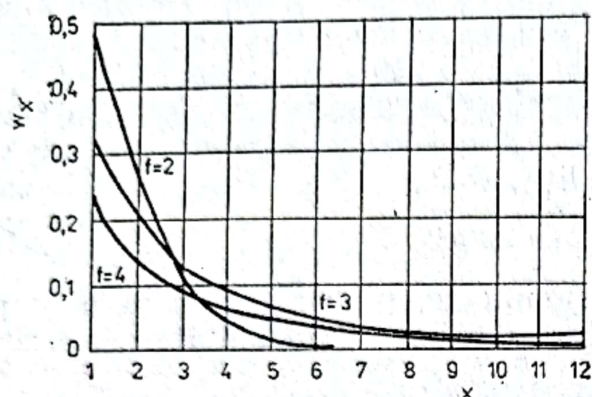


Fig. 2.9. Mărimea distribuției moleculare în polimerizarea în trepte pentru monomeri cu funcționalitate f , la $p = 0,3$.

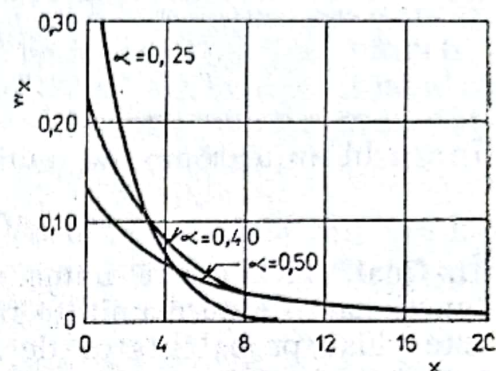


Fig. 2.10. Fracțiuni ale maselor moleculare pentru diverse specii într-o polimerizare tridimensională în trepte, ca o funcție $\alpha = p$.

față de fig. 2.8), fracțiunea de masă a monomerului este întotdeauna mai mare decât cantitatea oricăror altor specii, fracțiunile speciilor cu greutatea mai ridicată fiind mai reduse. Extinderea reacției la care fracțiunea de masă a tuturor speciilor atinge un maximum, se schimbă în mod continuu la valori mai mari pentru greutatea moleculară mai ridicată. În nici un caz, acest maxim nu are loc sub punctul de gelifiere ($\alpha = 1/2$).

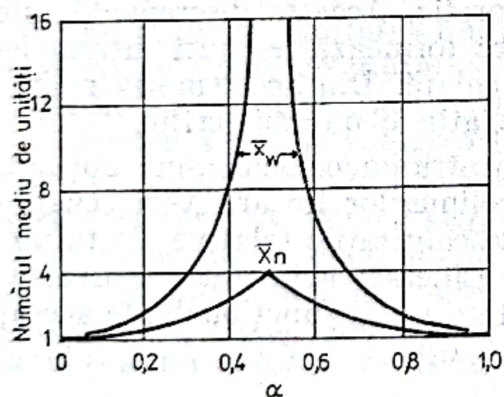


Fig. 2.11. Masa moleculară medie și numărul mediu al gradului de polimerizare ca funcție pentru o reacție de polimerizare tridimensională în trepte.

Până la atingerea punctului de gelifiere, suma fracțiunilor de masă a tuturor speciilor prezentate, trebuie să fie egală cu unitatea. Sub acest punct, suma fracțiunilor de masă ale tuturor speciilor finite scade sub unitate, pe măsură ce fracțiunea de greutate a gelului crește. La $\alpha = 1$, întreaga masă este gelificată.

Numărul mediu al gradului de polimerizare este dată de relația

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1 - fp/2} \quad (2-21)$$

iar gradul masei moleculare medii prin

$$\bar{x}_w = x w_x = \frac{1 + p}{1 - (f - 1)p} \quad (2-22)$$

La punctul de gelifiere, masa moleculară medie a gradului de polimerizare devine infinită. După cum se vede din fig. 2.11, unde ambele medii sînt

reprezentate față de $\alpha = p$, $\bar{x}_n$ atinge numai o valoare de $1/(1 - 3/4) = 4$, la infinit. Valoarea foarte mare a raportului x_w/x_n în apropiere de punctul de gelifiere, reprezintă mărimea distribuțiilor.

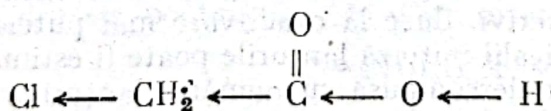
2.2.3. Polimerizarea prin adiție

Polimerizarea prin adiție este caracterizată prin faptul că reacția de la monomer la polimer are loc fără eliminarea unor produse secundare. În timpul reacției, nu se formează produse, stabile, datorită vieții foarte scurte a ionilor sau radicalilor intermediari. Formarea lanțului polimeric este de obicei realizată într-o fracțiune de secundă și într-o singură reacție. Polimerizarea la dubla legătură este o reacție tipică de adiție.

Concepția polimerizării vinilice ca și un mecanism înlanțuit datează din lucrările lui Staudinger, din anul 1920 [10]. Cinetica polimerizării vinilice și fundamentarea teoretică a fost însă elucidată de Flory în anul 1937 [11]. El a arătat că polimerizarea radicalică decurge și necesită fazele de inițiere, propagare și terminare, faze tipice și reacții radicalice în cazul speciilor cu greutate moleculară mică.

După cum este cunoscut, majoritatea compușilor organici prezintă legături covalente. Legăturile simple covalente au electroni de legătură care sînt distribuiți într-un spațiu aflat între două nuclee și simetric față de linia care le unește. Într-o legătură dublă, prezența unei perechi secundare de electroni distinge simetria axială, modificînd volumul în care se află electronii. Ca rezultat, există în acest caz o barieră energetică ridicată, care împiedică rotația liberă a electronilor și pot apărea izomeri *cis-trans*. Datorită faptului că perechea secundară de electroni are o stabilitate numai în proporție de 70% față de prima pereche, rezultă o polarizare mai ridicată și o reactivitate chimică mai mare a compușilor nesaturați.

Pozițiile și reactivitățile electronilor din moleculele nesaturate sînt supuse mai multor influențe geometrice și electrice. O serie de influențe, ca de exemplu, echivalența reactivității tuturor atomilor de hidrogen din benzen, sînt explicate prin *mezomerism* și *rezonanță*. Prezența grupelor puternic electropozitive sau electronegative într-o moleculă poate cauza o *deplasare inductivă* a electronilor. Astfel, de exemplu, în acidul cloracetic, deplasarea electronilor către atomul de clor duce la creșterea puterii acidului:



Un alt efect este pur electrostatic, de exemplu, dacă un atom sau grup de atomi substituie un atom de hidrogen adiacent la dubla legătură, forța electrostatică exercitată de către electronii substituentului asupra electronilor din dubla legătură, influențează reactivitatea moleculei.

Rezultatul final al acestor influențe este faptul că reacția unei duble legături cu un radical liber decurge în bune condițiuni cu compuși de tipul $\text{CH}_2=\text{CHX}$ și $\text{CH}_2=\text{CXY}$ denumiți *monomeri vinilici*.

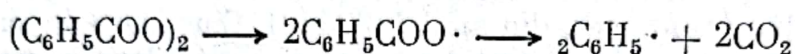
Nu toți monomerii vinilici formează polimeri cu masă moleculară ridicată prin polimerizare radicalică. Hidrocarburi alifatică, altele decît etilena,

polimerizează numai pînă la uleiuri, iar etilenele 1,2 disubstituie, nu polimerizează deloc. În cazul monomerilor de tip $\text{CH}_2=\text{CXY}$, în care ambele grupe sînt mai mari decît CH_3 , polimerizarea decurge foarte încet sau de loc.

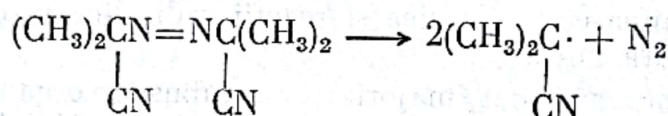
2.2.3.1. Polimerizarea prin radicali liberi

Generarea de radicali liberi. Multe reacții organice au loc prin intermediari ce au un număr impar de electroni și respectiv un electron impar. Astfel de intermediari sînt cunoscuți ca *radicali liberi*. Acești radicali pot fi obținuți printr-o varietate de metode, respectiv prin descompunerea termică a peroxizilor sau hidroperoxizilor organici sau a compușilor azo sau diazo.

În practica industrială se folosesc pentru producerea radicalilor liberi pentru polimerizare, peroxidul de benzoil descompus termic sau fotochimic:

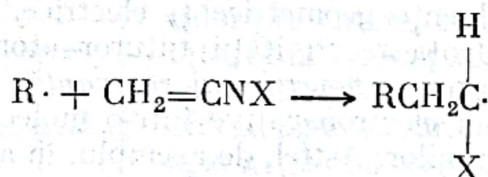
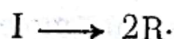


și azobisisobutironitrilul:



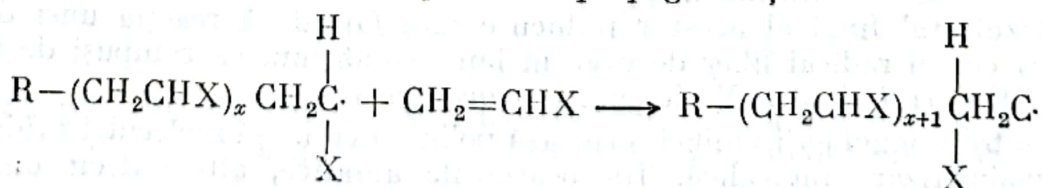
Stabilitatea radicalilor variază foarte mult. Radicalii primari sînt mult mai puțin stabili decît cei secundari, care, la rîndul lor, sînt mai puțin stabili decît cei terțiari. Radicalul fenil este mult mai reactiv decît radicalul benzil, radicalul alil este aproape nereactiv, iar radicalul trifenilmetil poate fi izolat în stare solidă fără a se descompune.

Inițierea. Radicalii liberi sînt generați în prezența monomerilor vinilici, radicalul se adăunează la dubla legătură prin generarea unui alt radical. Dacă radicalul format prin descompunerea inițiatorului I este notat cu R:



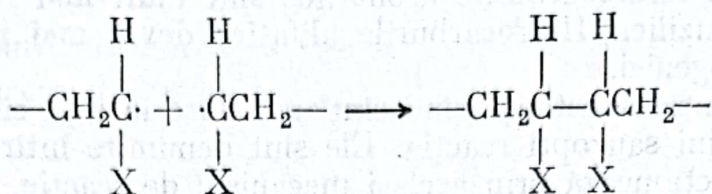
Prezența în inițiatori a unor atomi grei, ca de exemplu, bromul sau iodul sau atomi radioactivi, duce la o activare mai puternică a polimerizării. Eficiența cu care radicalii inițiază lanțurile poate fi estimată prin compararea cantității de inițiator descompusă cu numărul lanțurilor de polimer format. Majoritatea inițiatorilor în polimerizările vinilice tipice, au o eficiență între 0,6 și 1,0, respectiv între 60 și 100% din radicalii formați inițiază lanțuri de polimeri.

Propagarea. Lanțul radicalic format în faza de inițiere este capabil de a adăuna monomeri succesivi pentru a propaga lanțul:

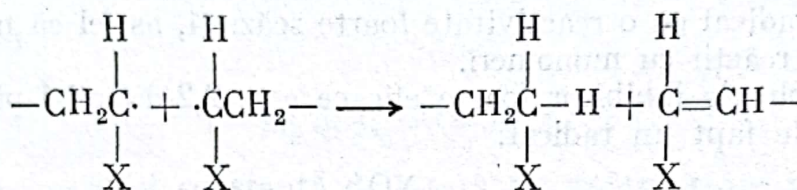


Terminarea. Propagarea va continua pînă cînd monomerul este consumat. Terminarea poate avea loc prin două căi:

Cuplare:



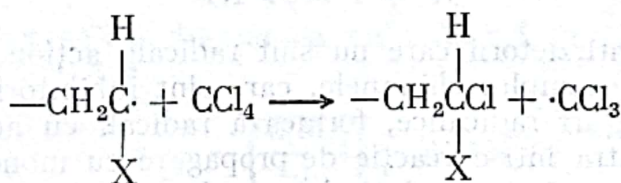
Disproporționare:



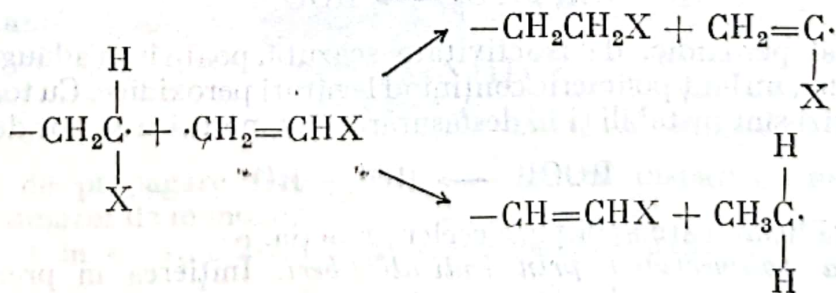
în care rezultă un transfer de hidrogen și formarea a două molecule, una cu o grupă finală saturată și una cu o grupă finală nesaturată. De exemplu, reacția de polimerizare a stirenului se termină predominant prin cuplare, în timp ce în cazul polimetacrilatului, terminarea este realizată în totalitate prin disproporționare la temperaturi peste 60°C și parțial prin ambele mecanisme la temperaturi mai scăzute [12].

Deși cele trei stadii de inițiere, propagare și terminare sînt necesare și suficiente pentru polimerizarea în lănțuită, mai au loc și alte reacții în timpul polimerizării.

Transferul lanțului. Reactivitatea unui radical poate fi transferată la alte specii, care sînt capabile să continue reacția în lănțuită. Reacția este de fapt transferul unui atom între radical și moleculă. Dacă molecula este saturată, ca de exemplu, un solvent, atomul este transferat la radical:



Dacă molecula este nesaturată, ca de exemplu un monomer, atomul transferat, de obicei un hidrogen, poate merge în orice direcție:



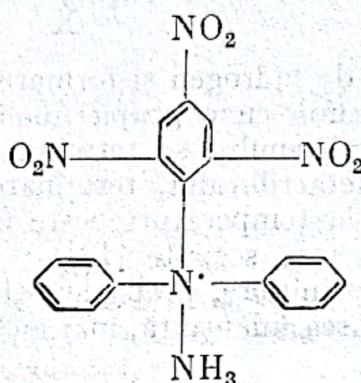
Efectul major al transferului de lanț la o moleculă saturată mică (solvent, inițiator sau *agent de transfer al lanțului* adăugat deliberat) este formarea de molecule de polymer suplimentare pentru fiecare lanț radicalic inițiat.

Transferul la polimer și transferul la monomer și polimerizarea dublei legături duce la formarea de molecule înlanțuite.

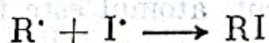
Eficiența compușilor ca agenți de transfer variază foarte mult cu structura moleculară. Hidrocarburile aromatice sînt mult mai reactive dacă nu au hidrogeni benzilici. Hidrocarburile alifactice devin mai reactive cînd au substituenți halogenici.

Inhibiția. Unele substanțe cînd sînt introduse într-un sistem de polimerizare, vor încetini sau opri reacția. Ele sînt denumite întîrziatori sau inhibitori. Ambele acționează prin același mecanism de reacție, deosebirea fiind cã inhibitorii sînt mai puternici în acțiunea lor. Ambii reacționează cu capetele active ale lanțurilor, astfel cã nu se mai formează produse reactive sau se obține un radical cu o reactivitate foarte scăzută, astfel cã nu mai au loc în continuare reacții cu monomeri.

Ca exemplu de inhibitor foarte eficace este 2,2-difenil-1-picrilhidrazilul și care este de fapt un radical:

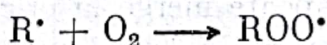


Produsul are o reactivitate scăzută, care nu poate iniția o polimerizare, dar poate reacționa foarte repede cu un lanț activ pentru a forma un produs stabil:

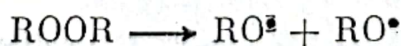


Inhibitorii și întîrziatorii care nu sînt radicali acționează într-un mod mai complicat. De exemplu, chinonele, care sînt inhibitori foarte eficienți, reacționează cu lanțuri radicalice, formează radicali cu activitate scăzută, care nu mai pot intra într-o reacție de propagare cu monomerul respectiv.

Oxigenul acționează ca un întîrziator prin complexarea radicalului cu reactivitate ridicată și formarea unei reactivități scăzute:



Acest radical peroxidic, de reactivitate scăzută, poate încă adăuga monomer pentru a forma un lanț polimeric conținînd legături peroxidice. Cu toate acestea, acești peroxizi sînt instabili și în desfășurarea polimerizării se pot descompune:



creînd noi radicali, care apoi pot accelera reacția.

Cinetica polimerizării prin radicali liberi. Inițierea în prezența unui inițiator I poate fi considerată o reacție în două trepte: prima, descompunerea inițiatorului în radicali liberi $R\cdot$



și, a doua, adăuția unei unități de monomer pentru a forma un lanț radicalic $M_1^\cdot$.

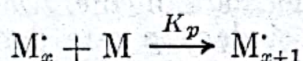


unde K_d și K_a sînt constantele de viteză.

Treptele succesive ale propagării,



sau în general

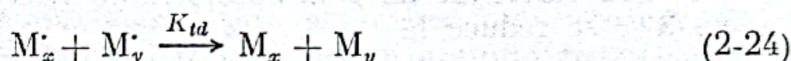


și se consideră aceeași constantă de viteză K_p pentru toate treptele propagării.

Treapta de terminare este



sau disproporționarea



Vitezele celor trei trepte pot fi scrise în termeni de concentrație și de constante de viteză. Viteza de inițiere este

$$v_i = \left(\frac{d[M^\cdot]}{dt} \right)_i = 2fK_d[I] \quad (2-25)$$

unde factorul f reprezintă fracțiunea radicalilor formați prin ecuația 2-20. Viteza de terminare este

$$v_t = - \left(\frac{d[M^\cdot]}{dt} \right)_t = 2K_t[M^\cdot]^2 \quad (2-26)$$

Concentrația radicalilor liberi $[M^\cdot]$ devine constantă de la începutul reacției, pentru că radicalii sînt formați și distruși cu viteze identice. În această stare constantă $v_i = v_t$ și ecuațiile 2-25 și 2-26 pot fi egalate:

$$[M^\cdot] = \left(\frac{fK_d[I]}{K_t} \right)^{1/2} \quad (2-27)$$

Viteza de propagare este aceeași pe măsura dispariției monomerului, pentru că numărul de monomeri folosiți în ecuația 2-21 este mic în comparație cu cel folosit în ecuația 2-22, cînd se obține polimerul.

Astfel,

$$v_p = - \frac{d[M]}{dt} = K_p[M][M^\cdot] \quad (2-28)$$

sau substituind în ecuația 2-27,

$$v_p = K_p \left(\frac{fK_d[I]}{K_t} \right)^{1/2} [M] \quad (2-29)$$

Astfel viteza de polimerizare generală, este în primele stadii ale reacției, proporțională cu rădăcina pătrată a concentrației inițiatorului, dacă f este independent de $[M]$.

Proportionalitatea vitezei de polimerizare la rădăcina pătrată a concentrației inițiatorului a fost confirmată experimental într-un număr mare de cazuri.

Greutatea moleculară și distribuția ei. Distribuția greutateilor moleculare în polimerii vinilici poate fi calculată ușor, dacă polimerul rezultat din reacție are aceeași greutate moleculară medie. Dacă terminarea este prin disproporționare (sau transfer) și dacă p este definit ca probabilitatea propagării unui lanț radicalic în creștere atunci, $p = v_p(v_p + v_t)$ unde v este viteza de polimerizare.

Probabilitatea formării a unui x -mer, ca urmare a $x-1$ propagări și o terminare, este $p^{x-1}(1-p)$. Situația este analoagă cu aceea a polimerizării lineare în trepte, și expresiile pentru $\bar{x}_n$, N_x , w_x și $\bar{x}_w$ sînt date de ecuațiile 2-5, 2-8, și 2-10. Dacă se formează un polimer cu masă moleculară ridicată, $p \rightarrow 1$, vom avea $\bar{x}_w/\bar{x}_n = 2$.

Pentru valori ale lui p în apropiere de 1, cea mai probabilă distribuție a ec. 2-9. se reduce la

$$w_x = xp^x(\ln p)^2; \quad \bar{x}_n = \frac{-1}{\ln p}; \quad \bar{x}_w = \frac{-2}{\ln p}. \quad (2-30)$$

Se poate arăta că atît această distribuție care descrie lanțuri de polimeri de converșie scăzută, terminată prin disproporționare, și aceea terminată prin combinare, sînt cazuri speciale a unei funcții generale de distribuție:

$$w_x = \left(\frac{y^{z+1}}{z!} \right) x^z e^{-xy}$$

$$\bar{x}_n = \frac{z}{y}; \quad \bar{x}_w = \frac{z+1}{y}. \quad (2-31)$$

Pentru $z = 1$, ec. 2-31, se reduce la 2-30 și $y = \ln p$. Pentru $z = 2$, ea descrie cazul terminării reacției prin combinare. Valori mai ridicate pentru z corespund la o distribuție mai scăzută, așa cum s-a găsit în probe fracționate. În contrast față de cea mai probabilă distribuție, numărul de distribuție, corespunzător ecuației 2-31 nu indică un număr mare de molecule foarte mici.

Pe măsură ce polimerizarea se desfășoară, gradul de polimerizare a polimerului ce se formează, se schimbă. Dacă viteza de inițiere este constantă, $\bar{x}_n$ descrește pe măsura scăderii concentrației de monomer, apropiindu-se de zero la converșie completă. În același timp, $\bar{x}_w/\bar{x}_n$ crește, odată cu creșterea converșiei, apropiindu-se la infinit ca o limită. Valorile tipice pentru $\bar{x}_w/\bar{x}_n$ pentru conversii ridicate a polimerilor vinilici depășesc cel mai des

5, cu excepția unor cazuri speciale, cum este de exemplu, autoaccelerarea în polimerizarea metacrilatului de metil, unde valorile pentru $\bar{x}_w/\bar{x}_n$ sînt mai mari decît 10.

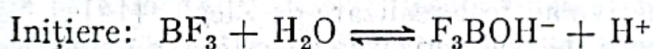
2.2.3.2. Polimerizarea ionică

Această clasă importantă a polimerizării prin adiție decurge după schema generală similară cu aceea a polimerizării prin radicali liberi, și anume, inițiere, propagare și terminare. Ea diferă, cu toate acestea, în aceea că capetele active ale lanțurilor care cresc, intermediarii instabili, poartă o sarcină, fie negativă sau pozitivă (anionică sau cationică).

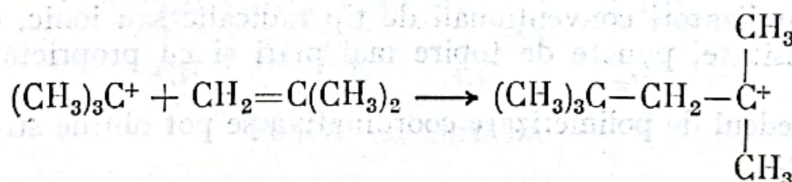
Polimerizarea cationică. Inițiatorii în polimerizarea cationică sînt de tip acid. Printre cei folosiți se pot aminti clorura de aluminiu, trifluorura de bor, caoline active și acid sulfuric. Acești compuși sînt toți acceptorii puternici de electroni și au acțiune, atunci cînd monomerul este un donor de electron. Polimerizările decurg foarte repede la temperaturi scăzute, de exemplu, izobutilena polimerizează imediat la -100°C în prezența clorurii de aluminiu.

S-a constatat că acțiunea de inițiere a clorurilor metalice este dependentă de prezența unor cantități mici de promotori sau cocatalizatori. Cocatalizatorul poate fi o substanță ce cedează protoni ca și apa, acid cloracetic sau butanol terțiar.

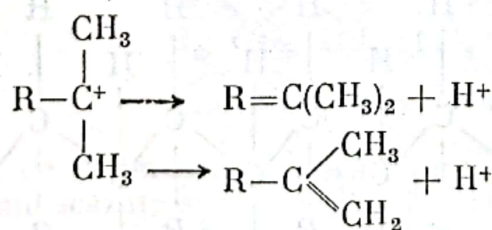
Un exemplu de mecanism posibil prin acționarea unui cocatalizator, este prezentat în cazul polimerizării izobutilenei cu ajutorul trifluorurii de bor:



Propagare:



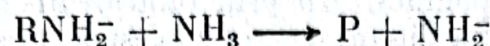
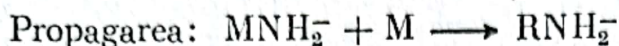
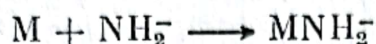
Terminare:



Necesitatea cocatalizatorului în sistemul trifluorură de bor-izobutilenă a fost demonstrat de faptul că polimerizarea nu are loc fără prezența apei. Același lucru a fost demonstrat și în cazul altor polimerizări similare.

Polimerizarea anionică. Polimerizarea olefinelor cu ajutorul sodiului metalic și soluțiilor alcaline este cunoscută de mai mult timp. Mecanismul polimerizării este similar polimerizării cationice, cu excepția faptului că se formează un polimer anionic. De exemplu, potasiu în amoniac lichid formează o amidă.

apoi ionul amidic atacă monomerul, formînd un ion negativ. Acest ion negativ atacă un alt monomer și astfel se continuă, pînă are loc terminarea.



2.2.3.3. Polimerizarea coordinativă

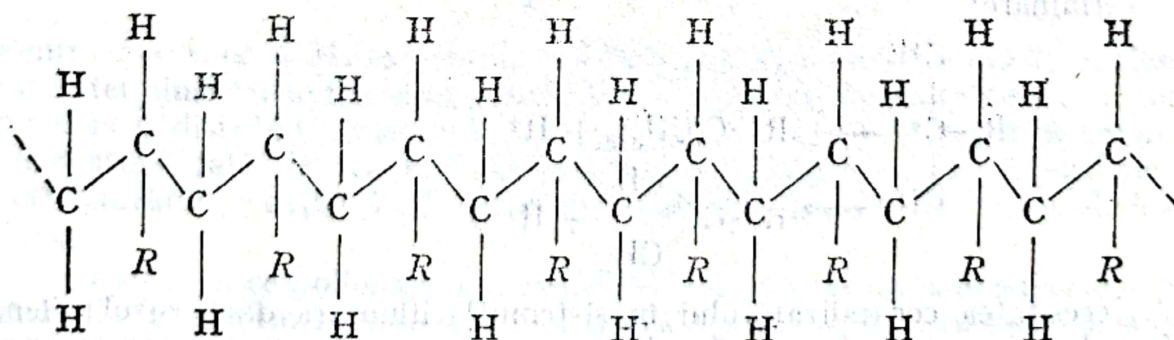
Începînd cu anul 1954 cea mai deosebită realizare în domeniul chimiei polimerilor, este polimerizarea coordinativă. Tehnica polimerizării coordinative poate forma structuri stereo-specifice, din care motiv, tehnica este denumită *polimerizare stereospecifică*, dar termenul de polimerizare coordinativă sugerează mai bine trăsătura esențială de complex coordonat sau de fapt, existența unei forțe care conduce orientarea prin care un monomer se apropie de capătul lanțului în creștere.

Mecanismul polimerizării coordinative poate fi anionic, cationic sau prin radicali liberi. De obicei, polimerizarea coordinativă este realizată folosind un catalizator într-un proces în pat fluidizat sau pe un suport solid.

Primele polimerizări coordinative au fost realizate de Schildknecht [13], cînd acesta a polimerizat cationic eterul vinil izobutiric. Dar bazele tehnicii actuale ale polimerizării coordinative au fost realizate de Ziegler [14] și Natta [15], care au dezvoltat catalizatorii de polimerizare cu acțiune de stereoregularitate specifică, pentru care au primit premiul Nobel [16, 17].

Polimerii obținuți prin polimerizarea stereospecifică, denumiți și polimeri *izotactici*, au aceeași compoziție chimică și configurație cu polimerii obținuți cu catalizatori convenționali de tip radicalic sau ionic, dar cu cristalinitate, densitate, puncte de topire mai mari și cu proprietăți mecanice superioare.

Prin procedeul de polimerizare coordinativă se pot obține structuri regulate izotactice:

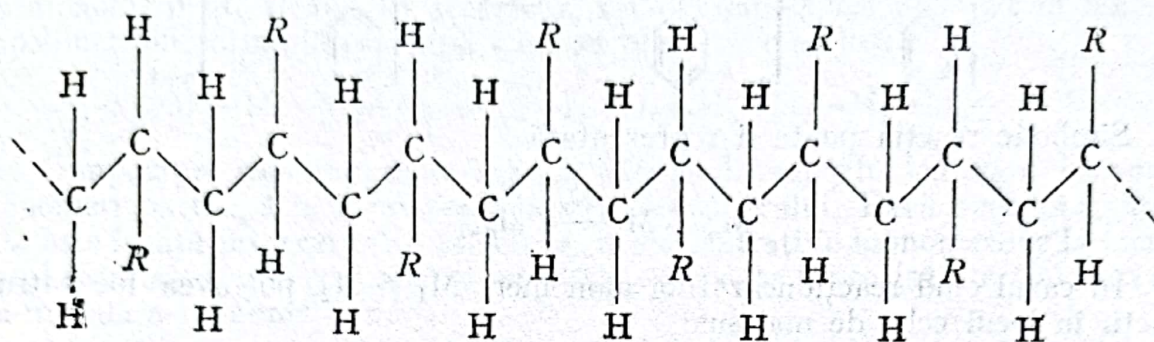


Polimer izotactic

în care grupa substituită *R* nu este în planul superior sau inferior al polimerului după un aranjament întimplător (configurație atactică), ci este numai pe aceeași parte a lanțului carbonic.

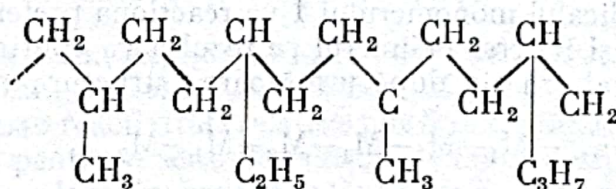
Datorită configurației mai simetrice a lanțului în acest caz, moleculele sînt amplasate într-o rețea cristalină, polimerii fiind în general puternic cristalini.

O situație similară este găsită și în polimerii sindiotactici. Aici, configurația prezintă substituenți consecutivi pe fiecare parte a lanțului:

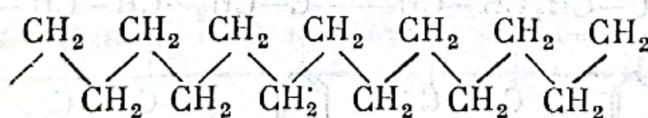


Polimer sindiotactic

Un aspect curios al acestor reacții este în cazul polietilenei, care nu poate fi stereospecifică pentru că nu are substituenți la atomii de carbon, dar cu toate acestea prezintă cristalinitate crescută, o densitate mai mare și un punct de înmuiere mai ridicat și proprietăți fizice superioare, atunci cînd polimerizarea este realizată cu inițiatorii folosiți pentru polimeri izotactici. În acest caz, proprietățile îmbunătățite sînt atribuite faptului că această polietilenă este într-adevăr o moleculă lineară, în timp ce polietilena normală conține lanțuri marginale scurte care împiedică cristalinitatea.



Polietilena normală



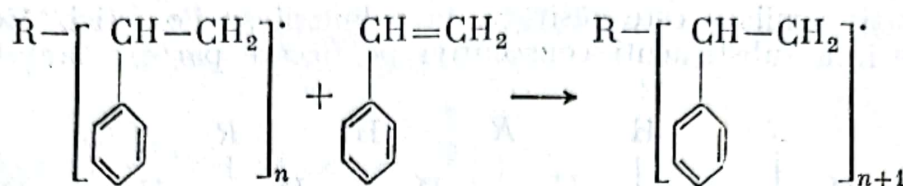
Polietilenă lineară

Procesul de polimerizare stereoscopică se realizează la temperaturi reduse și presiuni scăzute spre deosebire de polimerizarea radicalică, deschizînd noi domenii în domeniul chimiei macromoleculare.

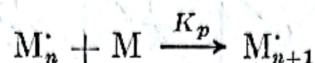
2.2.3.4. Copolimerizarea

Copolimerizarea este un termen care este atribuit polimerizării a doi sau mai mulți monomeri vinilici pentru obținerea lanțurilor care conțin toate unitățile de monomeri amplasate de-a lungul lanțului într-un mod întimplător.

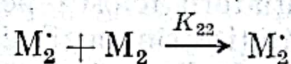
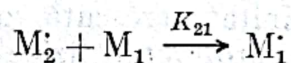
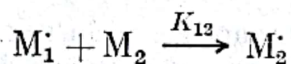
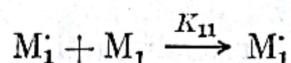
În reacția de propagare a unui homopolimer există numai un singur proces, și anume reacția radicalului cu monomerul său. De exemplu, în polimerizarea polistirenului, putem scrie



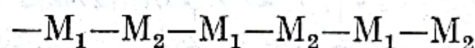
Simbolic reacția poate fi reprezentată



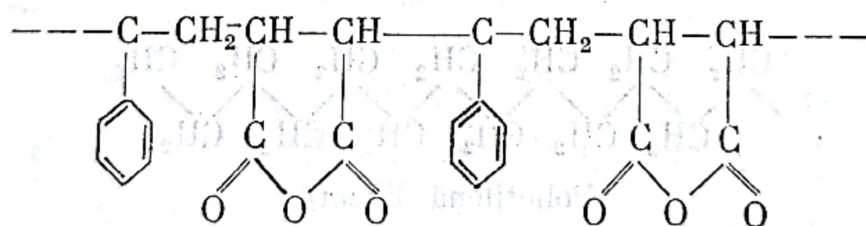
În cazul cînd reacționează doi monomeri, M_1 și M_2 , pot avea loc patru reacții în locul celei de mai sus:



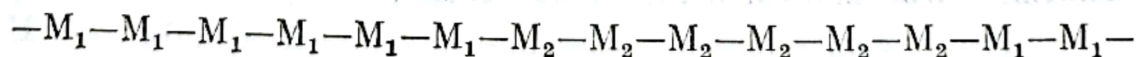
Dacă presupunem că K_{12} este mai mare decît K_{11} și K_{21} este mai mare decît K_{22} , atunci radicalul monomerului 1 va reacționa preferențial cu o moleculă de monomer 2 și invers. Polimerul ce rezultă va conține ambele unități de monomer legate alternativ după următoarea structură :



Acest lucru se întîmplă și în copolimerizarea stirenului cu anhidrida maleică:



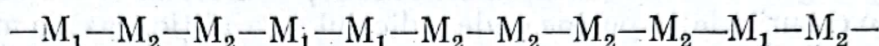
În cazul în care K_{11} este mai mare decît K_{12} și K_{22} mai mare decît K_{21} , radicalul preferă monomerul său și structura polimerului devine:



deci cu blocuri lungi conținînd un monomer și numai din cînd în cînd alternări din cel de-al doilea monomer. În cazul în care K_{11}/K_{12} și K_{22}/K_{21} au valori foarte mari, reacția $\text{M}_1^\cdot + \text{M}_2$ și reacția $\text{M}_2^\cdot + \text{M}_1$ nu au loc și se obține un amestec a celor doi homopolimeri.

Cazul al treilea are loc cînd atît M_1 cît și M_2 reacționează mai repede cu M_1 decît cu M_2 . În acest amestec se formează foarte puțin copolimeri și analiza polimerului arată o compoziție de circa 100% homopolimer M_1 . După ce M_1 este consumat în întregime, se formează copolimer.

În multe copolimerizări, vitezele celor patru reacții nu sînt diferite unele față de altele și nici unul din cei doi radicali M_1 și M_2 nu au preferință față de monomerii M_1 și M_2 . În acest caz, cei doi monomeri pătrund în lanțul copolimerului întîmplător, după cum se prezintă mai jos:



Compoziția copolimerului depinde direct de raportul în care cei doi monomeri participă la formarea lanțului copolimerului. Dacă această cantitate este legată printr-o relație definită cu concentrațiile monomerilor la începutul reacției, atunci compoziția copolimerului poate fi prezisă din concentrația inițială a monomerului.

Acest lucru este posibil prin folosirea unei ecuații prin care se calculează rapoartele vitezelor de reacție. Raportul dintre vitezele de adiție ale M_1 și M_2 sînt date de ecuația

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1] K_{21}(K_{11}[M_1] + K_{12}[M_2])}{[M_2] K_{12}(K_{22}[M_2] + K_{21}[M_1])} \quad (2-32)$$

Dacă se definește $r_1 = K_{11}/K_{12}$ și $r_2 = K_{22}/K_{21}$, atunci ecuația poate fi simplificată la

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (2-33)$$

Compoziția copolimerului, exprimată în raportul molilor M_1 față de molii M_2 , poate fi prevăzută din concentrațiile inițiale $[M_1]$ și $[M_2]$ și din reactivitățile relative r_1 și r_2 . Aceste reactivități relative pot fi determinate ușor experimental și odată cunoscute pentru o serie de perechi de monomeri, se poate prevedea compoziția copolimerilor din concentrația inițială a celor doi comonomeri. În tabelul 2.2. se prezintă vitezele de reacție relative pentru cîteva perechi

Tabelul 2.2. Vitezele de reacție relative pentru perechi de electroni [18]

M_1	M_2	v_1	v_2	$T, ^\circ\text{C}$
Acrilonitril	Metilstiren	$0,06 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,02$	75
	Clorură de vinil	$3,28 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,02$	60
Metilmetacrilat	Acetat de vinil	20 ± 3	$0,015 \pm 0,015$	60
	p-clorostiren	$0,415 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,05$	60
Stiren	Butadiena	$0,78 \pm 0,01$	$1,39 \pm 0,03$	60*
	Butadienă	$0,23 \pm 0,07$	$1,48 \pm 0,08$	50*
	Butadienă	$0,5 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	50*
	Butadienă	$0,6 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,4$	45*
Clorură de vinil	Izobutilenă	$2,05 \pm 0,3$	$0,08 \pm 0,1$	60
	Acetat de vinil	2,1	0,3	68

* Măsurători realizate de diferiți cercetători.

de monomeri. În cazul în care se folosesc inițiatori care formează ioni, vitezele relative de copolimerizare pot fi total diferite față de datele prezentate în tabel.

2.2.3.5. Polimerizarea în bloc

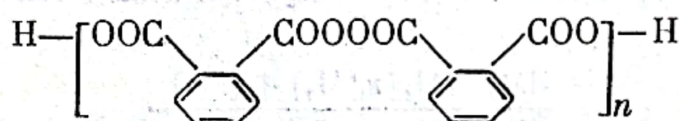
Atunci cînd doi monomeri vinilici copolimerizează, polimerii obținuți pot fi de tip regulat ca de exemplu ABABAB, etc. Acest lucru se întîmplă însă numai în cazuri relativ puține unde radicalul A se adîionează la monomerul B mai repede decît la monomerul A, și radicalul B se adîionează la monomerul A mai repede decît la monomerul B. Un astfel de copolimer este realizat de copolimerizarea stirenului cu anhidrida maleică.

În general însă există un aranjament întîmplător al unităților ABAABBAAB etc., structura lanțului fiind funcție de raportul reactivităților și a concentrațiilor.

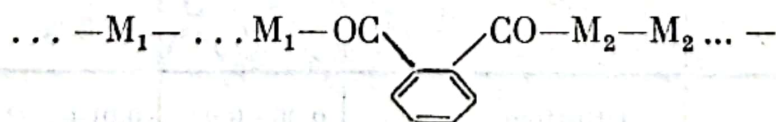
O structură denumită bloc, a devenit interesantă ca aranjament izomeric a unităților de monomeri în lanțul polimeric. În aceste structuri unitățile A și B sînt amplasate în blocuri mari:



Bloc polimerii de tip vinilic se pot obține cu ajutorul unor peroxizi polimerici folosiți ca și inițiatori, ca de exemplu peroxidul ftalic:

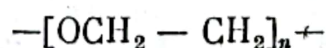


La folosirea acestui peroxid pentru a iniția o polimerizare vinilică cu monomerul M_1 , se formează un polymer care conține unitățile peroxidice cît și secțiuni de polymer format din monomer 1. Reacția poate fi dusă pînă la desăvîrșire finală sau poate fi oprită cînd s-a consumat o anumită parte din inițiator. Dacă acest polymer este separat din amestecul de polimerizare la stadiul în care mai există o cantitate apreciabilă de grupe peroxidice în polymer, se poate continua polimerizarea prin adăugarea unui al doilea monomer. Dacă se continuă reacția pînă se consumă întreaga cantitate de inițiator polymerul obținut este un bloc conținînd secvențe de monomer 1 și monomer 2 de-a lungul lanțului, legate între ele prin grupe ftalice:



S-au obținut astfel copolimeri stiren-metacrilat, stiren-acetat de vinil etc. [19].

Coleman [20] a realizat prima oară bloc polimeri de condensare, reacționînd etiltereftalat, etilenglicol și polietilenglicol în diverse rapoarte, obținînd segmenti de tipul



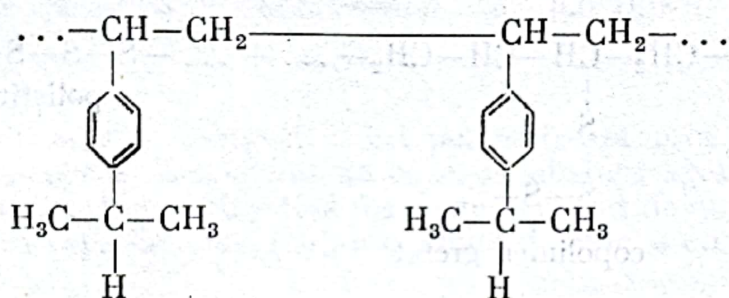
în lanțuri de polietilentrereftalat. În lucrările sale a folosit polietilenglicoli cu greutatea moleculară de 1 350 și 2 800, introducerea acestora ducînd la schim-

bări mari în proprietățile de solubilitate, de receptivitate la colorare, proprietatea de transpirație, dar cu influență mică asupra temperaturii de tranziție cristalină a polimerului. Copolimerii obținuți diferă față de un amestec rezultat prin topirea polietilentereftalatului cu polietilenglicol, acești doi polimeri fiind incompatibili prin amestec.

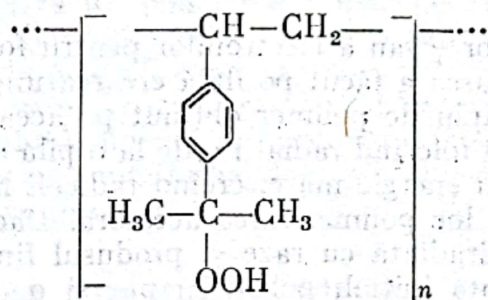
2.2.3.6. Polimeri grefați

Copolimerii grefați sînt polimeri în care pe un lanț polimeric principal se grefează lateral lanțuri de polimer de alt tip de monomer. Prin această grefare se pot obține noi proprietăți ale polimerilor.

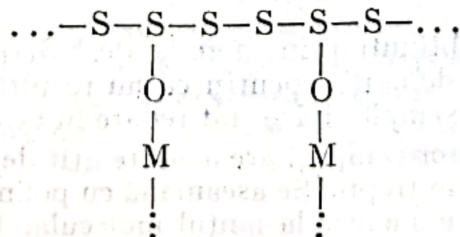
Una din metodele de obținere a polimerilor grefați este prin crearea unor grupe active sau radicali pe lanțul principal și reacționînd aceste grupe cu alți monomeri. De exemplu, o grefare de metil metacrilat la un polimer de tip polistirenic s-a realizat polymerînzînd *p*-izopropilstirenul



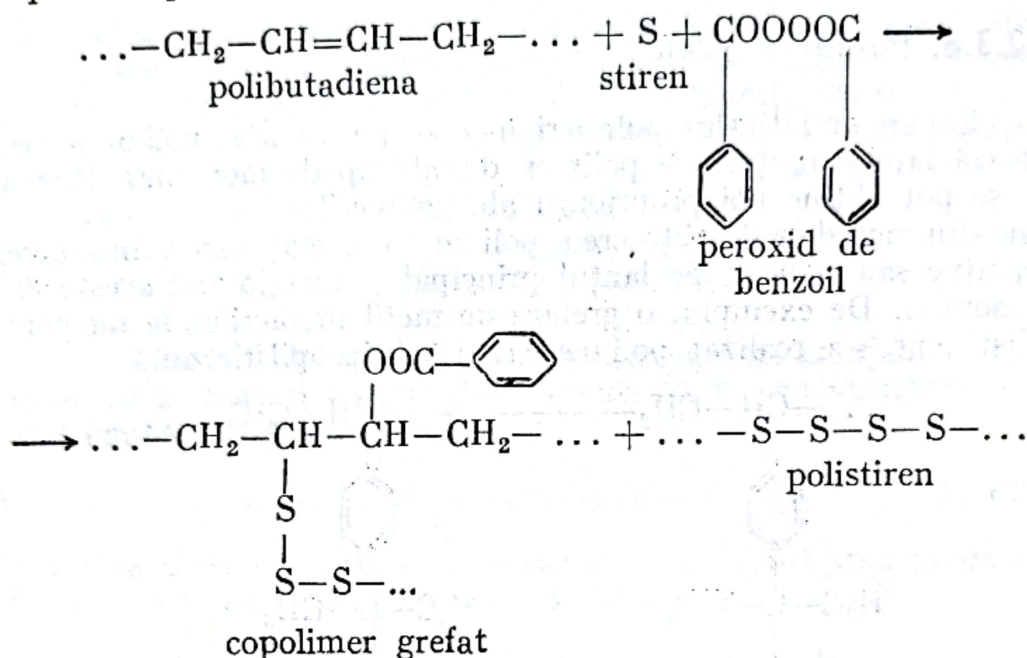
Acest polimer posedă un carbon terțiar reactiv pe grupa izopropilică, care poate fi oxidat selectiv pentru a forma un hidroperoxid cu următoarea structură:



Grupele hidropoxidice inițiază polymerizarea și prin adăugare de metilmetacrilat polimerului oxidat, un număr de lanțuri de polimer metil metacrilic se grefează direct pe grupa hidropoxidică. Se obține un polimer polistirenic care are grefate grupe polimetil metacrilice, legătura fiind realizată prin atomi de oxigen. Structura moleculară este redată mai jos, unde izopropilstirenul este simbolizat prin S, metilmetacrilatul prin M și O este oxigen,



Un polimer grefat de tip butadien stirenic poate fi obținut prin adaosul unui inițiator de tip radicalic la un amestec de reacție conținând polibutadienă și stiren. Polibutadiena conține o dublă legătură reziduală care fiind atacată de un radical, poate fi deschisă pentru o polymerizare polistirenică. Această reacție poate fi prezentată schematic după cum urmează:



Acest polimer grefat nu poate fi obținut în stare pură, fiind prezentă o cantitate mare și de polistiren, spre deosebire de reacția precedentă unde metilmetacrilatul a fost grefat într-un polistiren substituit și unde singurul produs este polimerul grefat.

Folosirea radiațiilor γ sau a electronilor pentru formarea radicalilor care apoi inițiază polymerizarea a făcut posibilă crearea unui mare număr de polimeri grefați. Un exemplu de polimer obținut pe această cale este grefarea de stiren pe polietilenă folosind radiații γ de la o pilă atomică. Razele γ bombardează moleculele cu energie mare, creînd radicali liberi. În prezența unor monomeri vinilici, are loc polymerizarea acestora. Dacă se imersează polietilenă în stiren și este iradiată cu raze γ , produsul final obținut este format din polietilena existentă inițial, polistiren pur și o polietilenă pe care sînt grefate lanțurile de polistiren.

S-a constatat că o serie de copolimeri grefați au proprietăți superioare de compatibilitate și solubilitate față de amestecul homopolimerilor respectivi, ca urmare a unei structuri regulate și ordonate.

2.2.3.7. Polimeri prin descompunerea ciclului

Polimerii pot fi obținuți prin metoda deshiderii ciclului, care poate fi clasificată ca o reacție de adiție, pentru că nu rezultă în timpul polymerizării molecule mici. Cîteva exemple tipice sînt redete în tabelul 2.3.

Polymerizarea acestor compuși are aspecte atât de polymerizarea radicalică cît și din polymerizarea în trepte. Se aseamănă cu polymerizarea radicalică, procesul fiind o adiție de monomer la lanțul molecular în creștere, dar inițierea

și treptele de adiție, respectiv creșterea lanțului molecular sint asemănătoare cu polimerizarea în trepte.

Tabelul 2.3. Polimeri tipici de rupere a ciclului

Tip	Exemplu
Lactonă	$\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{CO} \rightarrow -[\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{CO}-]_Y$
Lactamă	$\text{HN}(\text{CH}_2)_x\text{CO} \rightarrow -[\text{HN}(\text{CH}_2)_x\text{CO}-]_Y$
Eter ciclic	$-(\text{CH}_2)_x\text{O}- \rightarrow -[(\text{CH}_2)_x\text{O}-]_Y$
Anhidridă ciclică	$\text{CO}(\text{CH}_2)_x\text{CO} \rightarrow -[\text{CO}(\text{CH}_2)_x\text{COO}-]_Y$
N-Carboxyanhidridă	$\text{COCHR}\text{NHCO} \rightarrow -[\text{COCHR}\text{NH}-]_Y + \text{CO}_2$

Majoritatea acestor compuși ciclici polimerizează prin mecanism ionic în prezența acizilor puternici sau de baze, în absența apei și a alcoolului. Aceste polimerizări decurg cu viteză foarte mare și sint de un deosebit interes în polimerizarea caprolactamei [20], a oxidului de etilenă etc.

2.3. GREUTATEA MOLECULARĂ A POLIMERILOR

Pentru a caracteriza un polimer dat este necesar în primul rînd de a descrie moleculele ca atare și apoi a realiza o serie de analize speciale prin care polimerul respectiv poate fi comparat cu alți polimeri sau produse nepolimerice. Date asupra caracteristicilor moleculare, împreună cu cunoștințele asupra structurii lanțului polimeric, fac posibilă înțelegerea și, în unele cazuri, chiar prezicerea pînă la un anumit grad de certitudine a proprietăților mecanice, optice și electrice ale polimerilor.

2.3.1. Greutatea moleculară medie

Un produs polimeric cu greutate moleculară ridicată trebuie privit ca, un amestec mai mult sau mai puțin heterogen de molecule cu catene lungi, avînd aceeași compoziție chimică, dar cu lungime variabilă. Greutatea moleculară a unui polimer poate fi caracterizată din acest motiv ca o greutate moleculară medie a tuturor speciilor macromoleculare prezente. Această premiză ridică însă două întrebări: (1) Ce semnificație are greutatea moleculară medie a polimerului? (2) Se poate găsi o expresie care să descrie matematic sau grafic distribuția speciilor moleculare aflate în polimer? Se poate reprezenta o curbă a distribuției pentru polimerii individuali?

Există două tipuri de greutăți moleculare medii. Cea mai importantă este *numărul mediu al greutății moleculare* și care este media numărului mole-

culelor de polimer prezente și greutatea medie a greutateții moleculare, care este media greutateții acestor molecule.

(1) Numărul mediu al greutateții moleculare, $\bar{M}_n$ și numărul mediu al gradului de polimerizare $\overline{DP}_n$ sunt definite prin ecuațiile:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (2-34)$$

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum n_i DP_i}{\sum n_i} \quad (2-35)$$

unde n_i este numărul de molecule ce aparțin oricărei specii și $\bar{M}_i$ și $\overline{DP}_i$ sunt greutatețile moleculare și gradul de polimerizare. Aceste numere medii pot fi determinate prin măsurători osmotice sau prin determinări analitice ale grupelor terminale.

(2) Greutatea medie a greutateții moleculare $\bar{M}_w$ și greutatea medie a gradului de polimerizare, $\overline{DP}_w$, sunt definite prin relațiile

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (2-36)$$

$$\overline{DP}_w = \frac{\sum n_i DP_i^2}{\sum n_i DP_i} \quad (2-37)$$

Aceste valori pot fi determinate prin (a) măsurători de difracție a luminii, (b) determinări de viscozitate și (c) măsurători de sedimentare și difuzie.

Pentru a ilustra diferența dintre cele două greutateți moleculare medii, considerăm un polimer ipotetic conținând 10 molecule cu greutate moleculară 1000 și 1 moleculă cu greutate moleculară 10 000.

Numărul mediu al greutateții moleculare va fi:

$$\bar{M}_n = \frac{10 \times 1000 + 1 \times 10\,000}{10 + 1} = 1818,18$$

Greutatea medie a greutateții moleculare pentru sistem este

$$\bar{M}_w = \frac{10 \times 1000^2 + 1 \times 10\,000^2}{10 \times 1000 + 1 \times 10\,000} = 5\,500$$

Cu cât polimerul este mai omogen în ceea ce privește greutatea moleculară a speciilor aflate în sistem, cu atât mai apropiate vor fi valorile ale numărului și greutateții medii, ajungând ca în stare omogenă ele să coincidă. În cazul polimerilor naturali și a polimerilor sintetici curenți, cu excepția unor proteine, raportul dintre greutatea și numărul mediu este de 1,5 sau mai mare, iar media z este de circa 3, sau mai mare decât numărul mediu.

(3) Media z a greutateții moleculare $\bar{M}_z$ și gradul z a polimerizării $\overline{DP}_z$ sunt date de

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \quad (2-38)$$

$$\overline{DP}_z = \frac{\sum n_i DP_i^3}{\sum n_i DP_i^2} \quad (2-39)$$

și pot fi determinate prin măsurători de sedimentare la echilibru.

(4) Viscositatea medie a greutateii moleculare. În industrie, pentru determinarea greutateii moleculare, se folosește de obicei viscositatea intrinsecă $[\eta]$, procedeul fiind mai rapid și necesitând aparatură simplă, decât cele cerute de metodele de determinare a presiunii osmotice, difracția luminii și difuziune — sedimentare. Viscositatea intrinsecă este o măsură a greutateii moleculare pentru că ecuația $[\eta] = KM^a$ este valabilă pentru o clasă largă de sisteme. K și a sunt constante pentru un raport polimer — solvent dat la o temperatură specifică și se determină prin calibrare, cu ajutorul uneia din metodele amintite mai sus.

2.3.2. Curbe de distribuție

Curbele de distribuție indică grafic variația greutateii moleculare într-o probă de polimer, completând caracterizarea polimerului față de acea dată, de valorile medii ale greutateii moleculare. Metoda cea mai eficientă pentru obținerea curbei de distribuție este prin subdivizarea polimerului într-un număr cât mai mare de fracțiuni. Moleculele din fiecare fracțiune ar trebui să aibă greutatea moleculară similară. Prin calcularea proporției greutății fiecărei din aceste fracțiuni din totalul greutății polimerului și reprezentând grafic valorile obținute față de greutatea moleculară medie determinată pentru fiecare fracțiune respectivă, se poate trasa o curbă în trepte, care apoi poate fi interpolată printr-o curbă continuă. Precizia acestei interpolări depinde de numărul de fracțiuni disponibile pentru construcția curbei în trepte. Prin diferențierea grafică a curbei integrale de distribuție, se obține o curbă diferențială de distribuție (fig. 2.12) care prezintă o imagine descriptivă asupra frecvenței relative a diverselor specii macromoleculare existente în polimer. Astfel de curbe au primit o atenție deosebită în industrie pentru că permit o standardizare riguroasă a polimerilor, respectiv depistarea unor schimbări ce pot avea loc în cazul nerespectării procesului de polimerizare.

Fracționările pot fi realizate prin diverse metode, ca de exemplu precipitarea fracționată prin adaos gradat de precipitant la o soluție de polimer. Alte metode folosesc scăderea temperaturii sau evaporarea unui solvent din amestec pentru a se atinge o precipitare în trepte a polimerului. Greutatea moleculară a fracțiunii poate fi determinată prin oricare din metodele absolute, diferențele în valori ale greutății și numărului mediu, fiind minore.

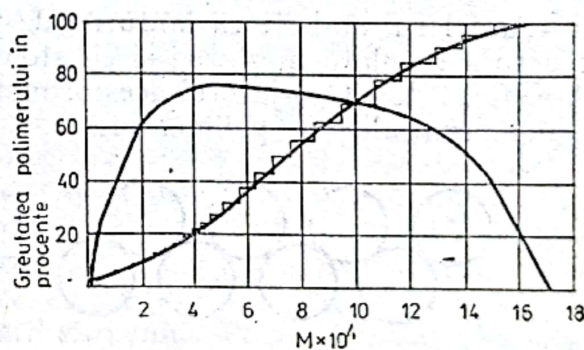
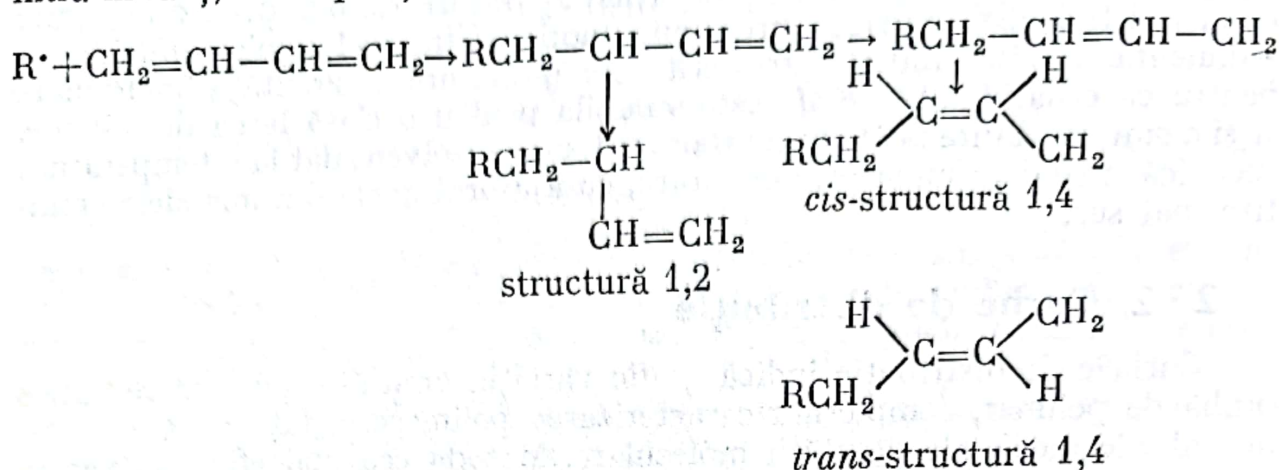


Fig. 2.12. Distribuția greutății moleculare a polistirenului polimerizat termic stabilită prin fracționare. Curbe integrale și diferențiale de distribuție. [21]

2.3.3. Structura lanțului polimeric

Cu ajutorul metodelor chimice și fizice s-a demonstrat că în majoritatea cazurilor monomerii de tip vinilic intră preferențial în lanțul molecular ce crește în poziția „cap-coadă”. Acest lucru a fost găsit și în cazul copolimerizării a doi sau mai mulți monomeri.

Dienele influențează structura chimică a moleculei polimerului, ele putând intra în lanț, fie în poziția 1,4 sau în poziția 1,2:



Polimerizarea prin radicali liberi a butadienei formează un produs ce conține 15–20% structuri 1,2. Proporția de unități *cis* și *trans* 1,4 în restul de 80–85% depinde de temperatura la care are loc polimerizarea, temperaturi scăzute favorizând formarea de unități *trans*. Cantitatea de structuri 1,2 poate fi determinată prin ozonoliza dublei legături reziduale, obținându-se formaldehidă, care poate fi determinată prin oxidare la acid formic și titrare.

Folosirea razelor X și a difracției electronice au adus o contribuție considerabilă la cunoașterea structurii fine a polimerilor. Interpretarea diagramelor de difracție a diferiților polimeri a permis reprezentarea grafică a concluziilor și a structurii geometrice a lanțului, respectiv a pozițiilor probabile a atomilor substituiți față de lanțul principal de carbon-carbon.

Astfel s-a stabilit că lanțurile de polietilenă au în regiunea cristalină o structură regulată în zigzag și că atomii de carbon sînt amplasați în același plan (fig. 2.13). Cu ajutorul acestor metode de investigare s-au putut construi modele spațiale ale polimerilor.

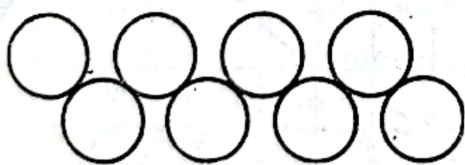


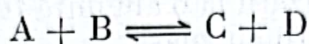
Fig. 2.13. Schema unui lanț de polietilenă; configurație zigzag în același plan.

2.4. POLIMERIZAREA ÎN INDUSTRIE

2.4.1. Policondensarea

Obținerea produselor de policondensare pe scară industrială se realizează după aceleași procedee folosite în condensarea produselor cu greutate moleculară joasă. Reactanții sînt introduși în reactoare corespunzătoare și amestecați în prezența unui catalizator. Policondensarea începe prin încălzirea amestecului de reacție și reacția este continuată prin controlul temperaturii pînă la obținerea greutateii moleculare dorite. Condițiile de reacție trebuie menți-

nute în așa măsură pentru a se evita formarea prematură a gelului. Ca atare, trebuie alese cu grijă raporturile stochiometrice ale reactanților sau se introduc suplimentar aditivi monofuncționali pentru a se atinge gradul dorit de polimerizare. În final, trebuie eliminat produsul de reacție D din schema generală a reacției de policondensare la echilibru:



pentru a asigura greutatea moleculară dorită a policondensatului C. Acest lucru prezintă destul de des dificultăți tehnice, de exemplu dacă produsul D este un gaz și trebuie eliminat dintr-un mediu de reacție foarte viscos.

Policondensările pot fi realizate în mediu apos sau de solvent, sau în fuziunea monomerilor în stare lichidă sau topită. În industria acoperirilor organice, reacțiile monomerilor polifuncționali ducând în final la molecule reticulate tridimensionale, respectiv la polimeri termorigizi, sînt de obicei întrerupte la o fază în care polimerul este încă solubil și fuzibil. La aplicare prin procesul de „coacere”, polimerul este trecut în faza termorigidă.

2.4.2. Polimerizarea prin adiție

2.4.2.1. Polimerizarea în masă

Acest tip de polimerizare este realizat prin polimerizarea monomerului în fază gazoasă sau lichidă. Polimerizarea în fază gazoasă este astăzi singura metodă de obținere a polietilenei, atât la presiune și temperatură ridicată, cât și în prezența unor inițiatori stereospecfici.

Cu toate acestea, majoritatea polimerizărilor în masă sînt astăzi realizate industrial avînd monomerii în fază lichidă. Problema cea mai importantă este în acest procedeu eliminarea eficientă a căldurii de reacție, în majoritatea cazurilor între 10 000 și 20 000 cal/mol, lucru fiind foarte dificil pe măsura creșterii viscozității masei de reacție. Pe de altă parte, avantajul polimerizării în masă constă în aceea că se pot obține polimeri foarte clari din punct de vedere optic, folosiți în fabricarea lentilelor, a geamurilor și a altor produse optice. Se pot realiza astfel prin turnare folii, pelicule și plăci cu precauții deosebite pentru eliminarea bulelor, impurităților, a craterelor și fisurilor.

Polimerizarea în masă este folosită pe scară largă pentru fabricarea pulberilor de presare. Din motive economice, există procese continue de polimerizare, ca de exemplu, în cazul polimerizării stirenului. Procesul de polimerizare se realizează prin introducerea la partea superioară a unui turn de polimerizare a amestecului de monomer-polimer la temperatura de 120° C și care continuă să polimerizeze prin trecerea prin turn, păsărind turnul la partea inferioară a acestuia cu 180°C.

2.4.2.2. Polimerizarea în soluție

Dezavantajul necesității unui control continuu al temperaturii în procesul polimerizării în masă a fost eliminat dacă monomerul este dizolvat într-un solvent corespunzător și polimerizarea este apoi realizată în soluție. Căldura creată în timpul reacției este acum eliminată în întregul sistem de soluție

și temperatura limită maximă este fixată de temperatura de fierbere a amestecului de solvenți. Acesta elimină supraîncălzirea și asigură desfășurarea lentă a reacției. Reacția este încetinită și prin dizolvarea monomerului în solvent, care reduce numărul coliziunilor posibile de monomeri pe unitatea de timp. Astfel, natura solventului și concentrația monomerului sînt factori determinanți pentru progresul polymerizării la o anumită temperatură și care nu ajunge niciodată la viteza polymerizării în masă.

Polimerii obținuți au greutatea moleculară relativ scăzută și nu pot fi eliberați complet de urmele de solvent. Solventul poate influența greutatea moleculară medie a produsului polymerizat, solventul putînd acționa a un agent de rupere a lanțului sau de transfer al lanțului pentru monomeri specifici. De exemplu, este posibil să se obțină produse cu greutatea moleculară ridicată, polymerizînd stirenul în toluen, sau cu greutatea mult mai scăzută în tetraclorură de carbon.

În comparație cu alte metode, polymerizarea în soluție are un dezavantaj, obținîndu-se într-o reacție înceată un polimer cu greutate moleculară medie scăzută și care nu se poate elibera în totalitate de urmele de solvenți. Din acest motiv folosirea industrială a procedeului și cantitatea de polimer obținută pe această cale este mică.

2.4.2.3. Polymerizarea în emulsie

Dezavantajele celor două metode precedente, respectiv dificultatea de a controla temperatura, produse cu greutate moleculară redusă, reacția înceată și prezența urmelor de solvent, sînt eliminate, dacă unul sau mai mulți

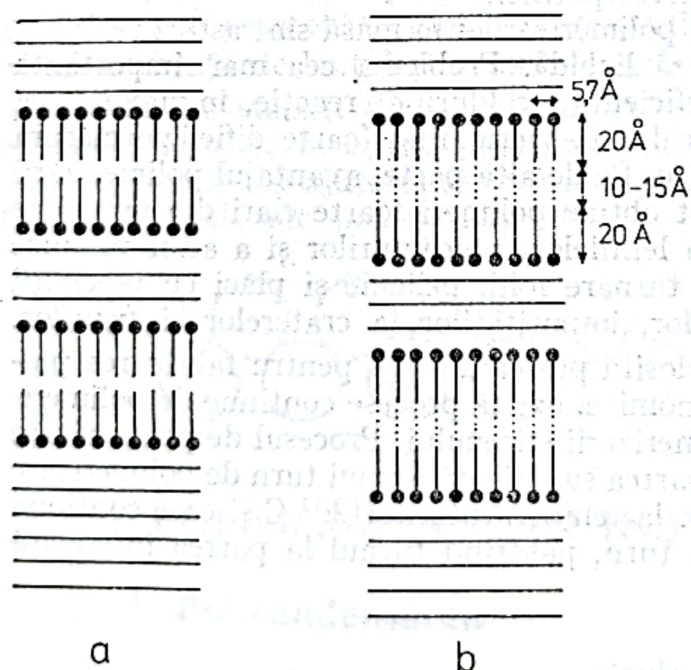


Fig. 2.14. Structura micelilor de săpun: (a) fără și (b) cu monomer solubilizat. [22]

monomeri sînt în fază emulsionată. Monomerul lichid sau lichefiat se aduce într-o stare de emulsie cu ajutorul unor agenți de emulsionare și apare în emulsie ca particole sferice cu dimensiuni variînd între 1–10 μ (fig. 2.14). În timpul polymerizării sub influența căldurii și a catalizatorului, mărimea particulei descrește cu unu la zece față de mărimea sa inițială și polimerul este de obicei obținut ca o emulsie foarte stabilă denumită latex.

Temperatura procesului este controlată foarte ușor, căldura de reacție este imediat preluată de mediul apos și o supraîncălzire este astfel evitată. Reacția decurge cu o vi-

Din acest motiv, polimerizarea în emulsie a devenit de importanță tehnică deosebită, existând foarte multe instalații industriale de acest tip.

Cu privire la structura soluțiilor de săpun, Mc Bain [23] și Harkins [24] au sugerat formarea unor micle lamelare din molecule de săpun în așa fel ca lanțurile hidrocarburilor acestor molecule să se alinieze paralel una de alta și să formeze straturi duble, după cum se vede în fig. 2.14, *a*. Capetele hidrofilice ale moleculelor de săpun se amplasează înspre exterior și fiecare strat dublu este separat de cel următor printr-o zonă de apă.

Dacă se adaugă acestei soluții concentrate de săpun (20–30%), ea este solubilizată prin localizarea ei în partea hidrocarbonată a micelilor, fig. 2.14, *b*. Se presupune că aceeași solubilizare are loc dacă se adaugă un monomer hidrocarbonat unei soluții diluate de săpun (0.5–2%), concentrația folosită în cazul polimerizării în emulsie. În acest caz, zona apoasă dintre straturi este mult mai largă decât în cazul soluțiilor concentrate de săpun.

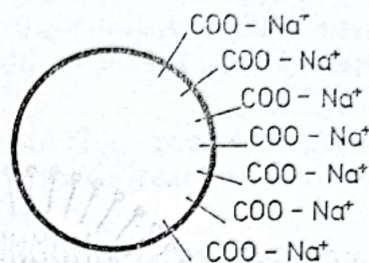


Fig. 2.15. Reprezentare schematică a suprafeței picăturii de monomer acoperită cu molecule de săpun ionizat.

Se poate spune astfel, că la începutul polimerizării, monomerul este prezent (1) în forma unor picături dispersate acoperite cu un strat de săpun ionizat (fig. 2.15) sau (2) este solubilizat în micle, sau (3) este dizolvat în faza apoasă într-o cantitate foarte mică. Catalizatorul este dizolvat în faza apoasă și astfel moleculele lui sînt prezente în zona apoasă a micelilor între cele două straturi de hidrocarburi. Dacă catalizatorul este parțial solubil în hidrocarburi, o parte din el poate fi găsit în picătură și în stratul hidrocarbonic al micelilor.

Cînd începe polimerizarea, centrii activi se formează în mediu apos, apoi aceștia pot migra în micelii. Astfel, propagarea poate începe în micelii și continuă pînă cînd lanțul în creștere a atins o dimensiune pe care micelul nu este în stare să-l cuprindă. Lanțul în creștere arată acum că o particulă de polymer care are săpun adsorbit la suprafața sa. Monomerul, care a difuzat din picătura inițială în mediul apos, difuzează acum în noua particulă de polymer formată. Astfel, propagarea și terminarea are loc în interiorul acestei particule de monomer-polymer pînă cînd tot monomerul din rezervoarele de picături a fost folosit (fig. 2.16).

După teoria de mai sus, radicalii liberi sînt generați în faza apoasă și se ciocnesc cu o micelă, difuzînd în interiorul ei și inițiază polimerizarea monomerului absorbit și polimerizarea decurge în interiorul micelii. Monomerul consumat prin această polimerizare este înlocuit prin difuzia de monomer prin faza apoasă din picături de monomer, care acționează ca un rezervor de monomer. Viteza de generare a radicalilor și numărul de micelii asigură în medie o perioadă relativ lungă între capturarea succesivă a radicalilor de către o micelă, (circa 10 s.), astfel că după inițierea polimerizării într-o micelă, propagarea continuă pe măsură pătrunderii unui nou radical în micelă. Se obțin astfel molecule cu greutate moleculară ridicată.

Pe scară industrială, polimerizarea în emulsie se realizează în reactoare prevăzute cu agitare și echipate cu condensatoare de reflux. Dacă unul din monomeri este gaz sau un lichid cu punct scăzut de fierbere, polimerizarea are loc într-un sistem închis capabil să mențină presiunea dezvoltată ca urmare a temperaturii la care are loc polimerizarea.

acest lucru este necesară adăugarea unor cantități mici de stabilizatori de suspensie care aderă la suprafața sferelor și le protejează împotriva împreunării lor în faza a doua a polimerizării. Acest stabilizator (caolină) poate fi eliminat în totalitate de pe suprafața sferelor la sfârșitul polimerizării printr-o spălare cu apă sau printr-un proces de flotație.

Diferența acestei metode față de polimerizarea în emulsie constă prin aceea că nu se necesită procesul de coagulare, produsul având o formă în care poate fi manipulat.

Viteza de conversie a polimerizării în masă, emulsie și suspensie și greutatea moleculară medie a polimerilor obținuți în condiții de reacție similare, sunt prezentate în tabelul 2.4.

Datele de mai sus arată că polimerizarea în emulsie decurge mult mai repede și că greutatea moleculară medie este mult mai mare decât în cazul polimerizării în suspensie și care este la rândul ei mai mare decât aceea a polimerizării în masă. Comparată cu polimerizarea în masă, polimerizarea în suspensie produce polimeri de aceeași puritate și cu o greutate moleculară ceva mai ridicată și decurge fără dificultățile de control a temperaturii menționate la polimerizarea în masă.

Tabelul 2.4. Polimerizarea comparativă a stirenului în masă, emulsie și suspensie.

Metoda	% Conversie	Greutate moleculară medie
Masă	53,9	40 000
Emulsie	96,6	370 000
Suspensie	48,6	67 000

2.5. INFLUENȚA STRUCTURII MOLECULARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR POLIMERULUI

Natura chimică a monomerului, greutatea moleculară medie, funcția de distribuție și caracterul linear sau tridimensional al moleculei polimerului, determină pînă la o anumită limită proprietățile termice, mecanice și chimice. Relația dintre structurile polimerilor și proprietățile lor fizice este de o importanță tehnologică deosebită și a fost supusă multor investigații, teoria acestei relații fiind în prezent dezvoltată.

Polimerii formați din molecule cu lanț linear sînt întotdeauna solubile și termoplastice, chiar dacă greutatea moleculară este foarte ridicată. Produsele formate din moleculele tridimensionale sînt insolubile în toți solvenții și sînt termorigide. Astfel proprietatea termoplastică sau termorigidă a materialului este legată direct de structura moleculelor. Agenții de reticulare pot crea în mod artificial legături tridimensionale din lanțuri lineare și astfel converti materiale termoplastice în termorigide. Vulcanizarea cauciucului este exemplul cel mai elocvent în această privință.

Caracteristicile de solubilitate ale unui polimer sînt funcție de reticularea tridimensională, chiar mai mult decât proprietățile termice. Chiar o ușoară reticulare, insuficientă de a cauza infuzibilitatea, transformă polimerul într-un produs insolubil.

Numărul mediu al greutateii moleculare a unui polimer influențează puternic proprietățile mecanice ale polimerului. Greutatea moleculară mai re-

dușă influențează rezistența la lovire, rezistența la tracțiune etc. Aceste proprietăți mecanice se deteriorează aproape în întregime la un grad de polimerizare sub 100.

În fig. 2.16. se reprezintă grafic rezistența la tracțiune față de gradul de polimerizare a acetatului de celuloză și se constată că rezistența la tracțiune este practic zero pînă cînd se atinge gradul de polimerizare de minim 50.

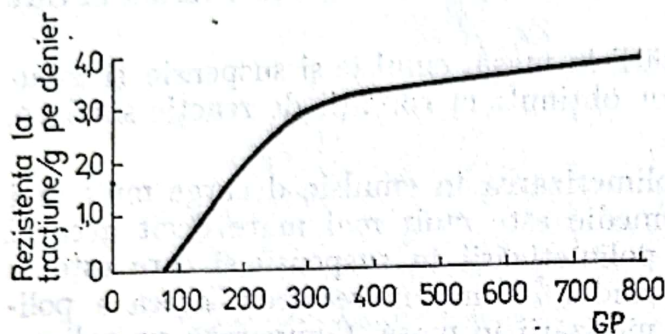


Fig. 2.17. Variația rezistenței la tracțiune cu creșterea gradului de polimerizare (acetat de celuloză).

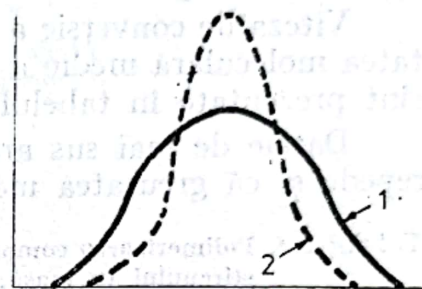


Fig. 2.18. Curba de distribuție a doi polimeri avînd greutatea moleculară medie similară.

Apoi, rezistența la tracțiune crește pînă cînd se atinge un grad de polimerizare de 700, cînd curba se aplatizează. O comportare asemănătoare a fost observată la majoritatea polimerilor lineari.

Curba de distribuție a polimerului are de asemenea o influență distinctă asupra proprietăților mecanice. Curba 1 și 2 din fig. 2.18. reprezintă funcțiile de distribuție a doi polimeri, avînd aceeași greutate moleculară medie. Produsul caracterizat prin curba 1 conține o porțiune considerabilă de constituenți cu greutate moleculară redusă, care influențează negativ proprietățile mecanice. Curba 2 arată distribuția curbei unui polimer mai omogen care are o rezistență superioară la tracțiune, lovire etc. datorită absenței unor cantități apreciable de fracțiuni cu greutate moleculară redusă.

Proprietățile și comportarea polimerilor este influențată în aceeași măsură și de caracteristica individuală a moleculelor propriu-zise. După cum este cunoscut, cu ajutorul analizelor efectuate cu raze X și prin difracții cu electroni, s-a constatat că moleculele polimerilor pot fi aranjate (1) întimplător (stare amorfă), (2) cu grad mare de ordine geometrică (stare cristalină) sau (3) cu regiuni amorfă și regiuni cristaline, coexistînd împreună.

În general, polimerii plastici au o structură amorfă în stare relaxată, în timp ce fibrele prezintă un grad ridicat de cristalinitate. Între aceste două extreme există un număr mare de materiale și care au proprietăți mecanice intermediare. Majoritatea acestor plastice au proprietăți mecanice asemănătoare cu a unor amestecuri formate dintr-un solid elastic și a unui lichid viscos. Ele pot fi presate la cald și la presiune menținîndu-și noua formă obținută după răcire.

Cele trei stări în care pot apărea polimerii sînt fibroasă, plastică și elastică și depind de structura internă a lanțului molecular care, la rîndul ei, este cauzată de forma și flexibilitatea moleculelor individuale și de mărimea forțelor de tip van der Waals ce există între ele. Dacă aceste forțe sînt mici, sau dacă moleculele sînt voluminoase și nu sînt aranjate într-o structură regulată de

rețea cristalină, atunci predomină distribuția întâmplătoare și materialul prezintă caracteristici elastice. Existența unor forțe puternice între lanțurile individuale sau forme moleculare ce se amplasează ușor într-o rețea, sint caracteristice pentru polimerii de natură fibroasă. Cazurile intermediare duc la produse tipic plastice. Linia de demarcație dintre aceste trei tipuri de substanțe nu este de multe ori distinctă. Același polimer poate fi găsit în forme deosebite, în funcție de presiune, temperatură și schimbări în aranjamentele moleculare, ca urmare a influențelor mecanice. Astfel, cauciucul natural are proprietăți fibroase dacă este răcit încet într-o stare întinsă. Un plastic tipic, cum este clorura de vinil, poate fi transformat în stare elastică prin plastifiere, sau un alt polimer plastic, clorura de poliviniliden, poate fi trasă în fibre. Industria folosește posibilitatea de tranziție de la o stare la alta prin transformarea unui polimer dat pentru un scop specific, prin stabilirea balanței dintre domeniile cristaline și amorfie.

3. PIGMENȚI

3.1. INTRODUCERE

Pigmenții sînt substanțe fin dispersate, albe, negre, sau colorate, insolubile în apă și solvenți, care posedă proprietăți fizice și chimice corespunzătoare scopului urmărit la utilizare și din care cu ajutorul lianților se pot pregăti vopsele adecvate acoperirii suprafețelor, cerneluri poligrafice etc. Folosirea pigmentilor în vopsele are următoarele scopuri:

- decorative;
- protejarea suprafețelor;
- mărirea rezistenței peliculelor aplicate;
- scopuri speciale.

Pigmenții se apreciază pe baza proprietăților care pot fi valorificate în cursul utilizării. Deoarece pigmenții au utilizări multiple, respectiv în grunduri, vopsele de ulei, emailuri, cerneluri, vopsele emulsionate, vopsele praf, materiale plastice, cauciuc, cimenturi, pretențiile privind proprietățile lor sînt la fel de multiple. Un pigment nu poate face față la toate utilizările, de aceea pentru fiecare scop se alege un pigment mai potrivit. Astfel, în grunduri se utilizează pigmenți anticorozivi, de exemplu miniu de plumb, fosfați sau tetraoxicromat de zinc, care însă în pelicule de acoperire nu pot fi utilizați din cauza puterii de acoperire mai redusă. Pentru acestea se utilizează pigmenți cu putere de acoperire mai mare ca de exemplu albastru de fier, galben de crom, roșu molibden, pigmenți organici. Negrul de fum utilizat ca pigment în industria cauciucului pe lângă efectul de colorare are și un rol de întărire a structurii cauciucului. Pigmenți anticorozivi, antivegetativi, termoindicatori sau luminescenți au proprietăți specifice definite prin denumirea lor.

Pigmenții sînt practic insolubili spre deosebire de coloranții care sînt solubili în apă, lianți și solvenți.

Pigmenții pot fi anorganici sau organici. Pigmenții anorganici se deosebesc de cei organici prin greutatea specifică mai mare, particule elementare mai mari, putere de colorare în general mai mică, rezistență mare la lumină și intemperii, nuanțe mai puțin vii, indice de absorbție de ulei mai scăzut.

Clasificarea pigmentilor anorganici și organici este posibilă pe baza mai multor criterii ca de exemplu: compoziția, culoarea, proveniența sau domeniul lor de utilizare [2, 4, 5, 6, 7].

Din punct de vedere al provenienței și compoziției, pigmenții pot fi clasificați în felul următor:

- pămînturi colorate, care sînt produse naturale provenite din diferite zăcămintele și roci. Cele mai importante sînt ocru, siena, umbra, pămînt verde etc.;
- materiale de umplutură, care sînt substanțe obținute din zăcămintele și roci ca de exemplu: barita, mica, talcul, diatomita, creta, azbestul și dolomita;

- pigmentii anorganici sintetici, ca: oxid de zinc, bioxid de titan, ultramarin, galben de crom, roșu de cadmiu etc.;
- pigmenti organici sintetici;
- pigmenti metalici, care constau din particule fine de metal ca: pulbere de aluminiu, bronzuri, praf de zinc etc.

Pigmentii mai pot fi clasificați după modul de fabricare obținuți prin precipitare sau prin calcinare, după forma de prezentare în pigmenti micro-nizați, pigmenti liofilizați, paste flușate, chipsuri etc.

3.2. PROPRIETĂȚILE PIGMENTILOR

Principalele proprietăți ale pigmentilor sînt culoarea sau nuanța, puterea de colorare, puterea de acoperire, greutatea specifică, forma particulelor, indicele de absorbție de ulei, finețea de măcinare, rezistența la lumină, intemperii, substanțe chimice, temperatură etc. capacitatea lor de a se lăsa dispersați în lianți, pH-ul extractului apos și conținutul în metale etc.

3.2.1. Culoarea [31, 32]

Culoarea este o caracteristică de mare importanță în viața de toate zilele. Alegerea corectă a culorii obiectelor și camerelor noastre de locuit, a locului de muncă este importantă pentru desfășurarea activității oamenilor, pentru randamentul realizat în muncă. Efectul culorilor se resimte și la aplicarea lor pe o serie de obiecte, ca: mobilă, textile, echipament gospodăresc, scule, mașini, autoturisme și alte vehicule. Din punct de vedere psihologic se știe, că, culorile au influență asupra sistemului nervos al omului, astfel, culoarea verde deschis are un efect calmant și reconfortant, culoarea roșie un efect exitant, iar albastrul un efect enervant. La locurile de muncă colorate cu vernil s-a înregistrat o sporire considerabilă a productivității muncii, iar abatoarele și fabricile de conserve vopsite în albastru sînt într-o mare măsură ferite de muște. Se constată tendința generală de a utiliza culorile pastel; culorile vii se utilizează cu scopul de a atrage atenția.

Pigmentii se deosebesc între ei, în primul rînd prin culoarea sau tonalitatea lor cromatică. Tonalitatea este atributul senzației vizuale care permite să se dea o denumire unei culori, ca de exemplu: albastru, roșu, galben, verde. Acest atribut este corespondentul psihosenzorial al mărimii colorimetrice a lungimii de undă predominantă.

Pe lîngă tonalitate, culoarea unui pigment este determinată prin saturația și luminozitatea sa.

Saturația este atributul senzației vizuale, care permite să se estimeze proporția senzației cromatice pure, conținută în senzația vizuală totală. Atributul acesta este corespondentul psihosenzorial al mărimii colorimetrice „puritate”.

Luminozitatea este atributul senzației vizuale, după care o suprafață pare să emită mai multă sau mai puțină lumină. Atributul acesta este corespondentul psihosenzorial al mărimii fotometrice „luminanță”.

Pe lîngă tonalitate, saturație și luminozitate, culoarea unui pigment se mai caracterizează prin intensitate (exprimat prin puterea de colorare) și prin strălucire.

Pentru explicarea percepției culorii s-au emis mai multe teorii. Cea mai veche susține că pe retină ar exista trei feluri de conuri înzestrate fiecare cu sensibilități spectrale diferite; de exemplu unele în domeniul roșu al spectrului vizibil, altele în domeniul verde și altele în domeniul albastru. În ciuda unui secol de studiu asupra retinei nu s-au putut pune în evidență cele trei feluri de conuri și nici un caracter triplu al fibrelor nervului optic.

Teoriile moderne admit că fiecare con posedă proprietăți triple, datorită substanței fotosensibile a conurilor, care ar consta din 3 componente ce reacționează diferit față de lumină [31, 32].

În ceea ce privește sensibilitatea ochiului, aceasta nu este uniformă pentru toate radiațiile spectrului. Pentru culorile din partea mediană a spectrului (galben-verde) sensibilitatea este mare; spre extremitățile spectrului (roșu și violet) sensibilitatea descrește treptat, pentru a deveni nulă în regiunile infraroșu apropiat și ultraviolet.

Culoarea se datorește absorbției selective din spectrul vizibil al anumitor radiații de către materie, culoarea acestuia fiind dată de rezultanta celorlalte radiații neabsorbite. Deoarece moleculele posedă nivele discrete de energie, se vor absorbi numai anumite radiații și anume numai acelea a căror energie corespunde diferențelor dintre nivelele de energie ale moleculelor.

Culoarea, fie a unei surse luminoase (primare), fie a unei suprafețe colorate (sursă secundară) este sesizată de către ochi, datorită radiațiilor recepționate sub formă de lumină colorată, sau lumina albă (în cazul lipsei culorii).

Grassmann în 1853 redă primele legi cantitative de compunere a luminilor colorate. Culoarea oricărei lumini poate fi refăcută (imitată) prin amestecul aditiv a trei lungimi primare alese în mod convențional și amestecate într-un anumit raport. Condiția ce trebuie să îndeplinească fiecare dintre cele trei lumini primare este ca nici una din ele să nu poată fi refăcută prin amestecul celorlalte două.

Dacă două lumini colorate produc aceeași impresie de culoare, această egalitate de impresie se păstrează dacă intensitățile (strălucirile) lor sint divizate sau multiplicare cu același factor.

Dacă două lumini colorate pot fi refăcute prima prin amestecul a a_1 părți din R , b_1 din G și c_1 părți din B , iar a doua prin amestecul a: a_2 părți din R , b_2 părți din G și c_2 părți din B , culoarea produsă prin amestecul celor două lumini colorate pot fi obținute din $a_3 = a_1 + a_2$ părți din R , $b_3 = b_1 + b_2$ părți din G și $c_3 = c_1 + c_2$ părți din B .

În urma lucrărilor lui Wright și Guild s-a trecut la exprimarea grafică a culorilor, după cum urmează:

— În primă instanță s-a încercat reprezentarea culorilor într-o formă triunghiulară și anume: în vîrfurile unui triunghi echilateral s-au plasat cele trei culori ale luminilor primare R , G și B . Pe latura BG se află deci toate culorile ce iau naștere prin amestecul luminilor primare albastră și verde, pe latura GR toate culorile ce iau naștere prin amestecul luminilor primare verde și roșie, iar pe latura RB toate culorile ce iau naștere prin amestecul luminilor primare roșie și albastră, deci culorile purpurii.

Fiecare punct din interiorul triunghiului reprezenta cîte o culoare ce ia naștere prin amestecul în diverse proporții a celor trei lumini primare.

Rezultatul surprinzător la prima vedere a lucrărilor lui Wright și Guild consta în faptul că stimulii culorilor spectrale monocromatice nu se așează

pe laturile GR sau BG ale triunghiului echilateral RBG , ci în afara lui, după cum se vede în fig. 3.1.

Pentru a se obține un sistem mai comod de reprezentare grafică a trebuit să fie ales un triunghi echilateral care să îmbrace locul geometric al tuturor stimulilor culorilor spectrale monocromatice ca în fig. 3.2.

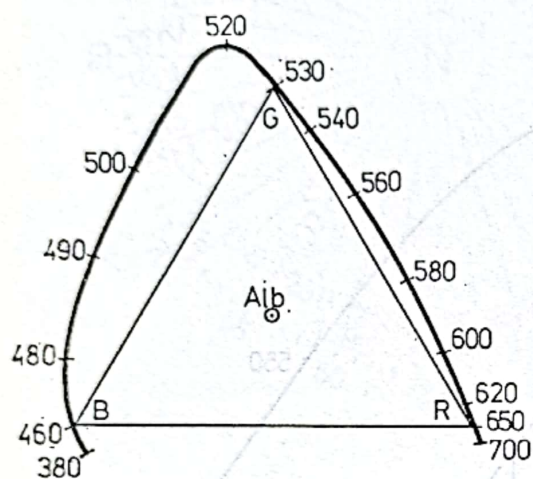


Fig. 3.1. Triunghiul lui Wright și Guild.

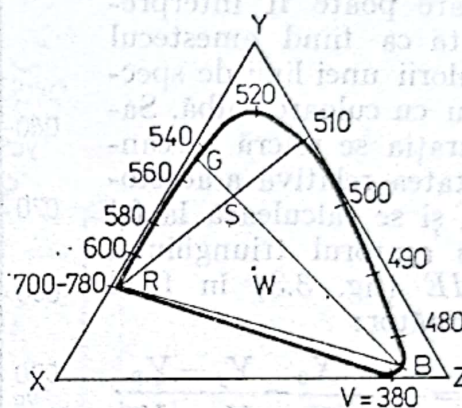


Fig. 3.2. Triunghiul lui Wright modificat.

În anul 1931 Comisia Internațională de Iluminare (CIE) adoptă sistemul tricromatic XYZ de reprezentare grafică a culorii, sistem alcătuit pe baza studiilor efectuate de Wright și Guild și în concordanță cu legile lui Grassmann, dar care reprezintă față de sistemul prezentat anterior îmbunătățiri substanțiale. Pentru reprezentarea în spațiu a locului fiecărui stimul de culoare existent, se alege un sistem de coordonare XYZ , format din trei axe ce formează între ele același unghi.

Axele X , Y și Z sunt astfel dispuse față de stimulii de referință $R = 700 \text{ nm}$, $G = 546,1 \text{ nm}$ și $B = 435,8 \text{ nm}$ încât sunt îndeplinite condițiile:

$$700 \text{ nm}; \quad X = 2,7689; \quad Y = 1; \quad Z = 0;$$

$$546,1 \text{ nm}; \quad X = 0,38159; \quad Y = 1; \quad Z = 0,012307;$$

$$435,8 \text{ nm}; \quad X = 18,801; \quad Y = 1; \quad Z = 93,066.$$

Axele XYZ nu mai reprezintă stimuli reali de culoare ci numai un sistem de coordonate în care componenta tricromatică Y reprezintă în același timp strălucirea culorii în discuție.

Reprezentarea unui punct colorat în triunghiul XYZ se face cu ajutorul coordonatelor tricromatice, care se calculează din culorile componente în felul următor:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

$$\text{iar } x + y + z = 1$$

O culoare poate fi caracterizată cifric prin coordonatele tricromatice x și y și luminozitatea Y . Totuși, în practica curentă se mai caracterizează culoarea prin lungimea de undă caracteristică λ_c prin saturația S și prin luminozitatea Y .

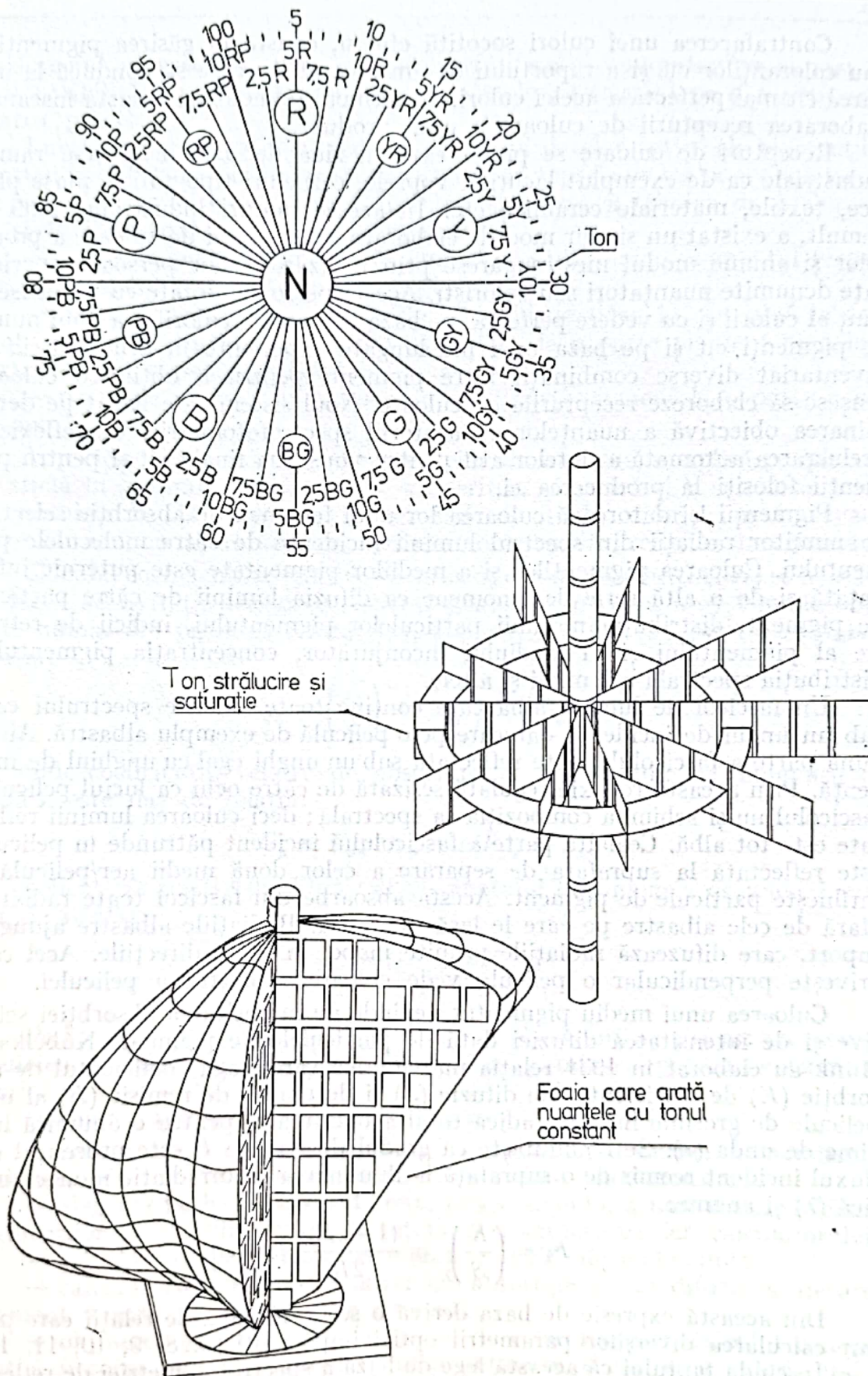


Fig. 3.4. Sistemul Munsell.

Contrafacerea unei culori socotită etalon, constă în găsirea pigmentilor sau coloranților cît și a raportului de amestec al lor care să conducă la imitarea cît mai perfectă a acelei culori. În termeni tehnologici aceasta înseamnă elaborarea recepturii de culoare a unui produs.

Recepturi de culoare se prelucrează în ziua de azi în diverse ramuri industriale ca de exemplu: lacuri și vopsele, cerneluri tipografice, mase plastice, textile, materiale ceramice etc. În aceste ramuri industriale, pînă nu demult, a existat un singur mod de elaborare a recepturii de culoare a produselor și anume modul meșteșugăresc prin utilizarea unor persoane specializate denumite nuanțatori sau coloriști. Aceste persoane dotate cu un deosebit simț al culorii și cu vedere perfectă, pe baza memorării culorilor a unui număr de pigmenti cît și pe baza unei îndelungate experiențe în urma căreia au inventariat diverse combinații între pigmenti pentru a obține o culoare, reușesc să elaboreze recepturile de culoare. Noul sistem este bazat pe determinarea obiectivă a nuanțelor cu ajutorul spectrofotometriei de reflexie și prelucrarea automată a datelor atît pentru vopseaua finală cît și pentru pigmentii folosiți la producerea ei.

Pigmentii își datorează culoarea lor unui fenomen de absorbție selectivă a anumitor radiații din spectrul luminii incidente de către moleculele pigmentului. Culoarea pigmentilor și a mediilor pigmentate este puternic influențată și de o altă serie de fenomene ca difuzia luminii de către particule de pigment, distribuția mărimii particulelor pigmentului, indicii de refracție al pigmentului și al mediului înconjurător, concentrația pigmentului, distribuția spectrală a luminii și altele.

Un fascicol de lumină albă care conține toate culorile spectrului cade sub un unghi de incidență oarecare pe o peliculă de exemplu albastră. Aici o bună parte a fascicolului este reflectată sub un unghi egal cu unghiul de incidență. Prin această reflexie regulată sesizată de către ochi ca luciul peliculei, fascicolul nu-și schimbă compoziția sa spectrală; deci culoarea luminii reflectate este tot albă. Cealaltă parte a fascicolului incident pătrunde în peliculă, este reflectată la suprafața de separare a celor două medii aer/peliculă și întîlnește particule de pigment. Acesta absoarbe din fascicol toate radiațiile afară de cele albastre pe care le lasă să treacă. Radiațiile albastre ajung la suport, care difuzează radiațiile primite înapoi în toate direcțiile. Acel care privește perpendicular o peliculă vede culoarea albastră a peliculei.

Culoarea unui mediu pigmentat depinde de intensitatea absorbției selective și de intensitatea difuziei dată de particulele de pigment. Kubelka și Munk au elaborat în 1931 relația matematică care leagă coeficientul de absorbție (K) de coeficientul de difuzie (S) și de gradul de remisie (R) al unei pelicule de grosime infinită (adică total acoperitoare) pentru o anumită lungime de undă (λ). Se reamintește că gradul de remisie R este procentul din fluxul incident reemis de o suprafață la iluminarea cu o radiație monocromatică (λ) și anume:

$$F_{\lambda} = \left(\frac{K}{S} \right)_{\lambda} = \frac{(1 - R)^2}{2R}.$$

Din această expresie de bază derivă o serie întreagă de relații care permit calcularea diversilor parametrii optici importanți [6, 8, 9, 10, 11, 12].

În ciuda faptului că această lege de bază a spectrofotometriei de reflexie a fost elaborată acum 50 de ani ea a rămas fără aplicații tehnologice pînă

în deceniul al șaselea, cînd datorită perfecționării computerelor și răspîndirii posibilității prelucrării automate a datelor, această lege și-a găsit utilizarea practică.

Lucrările pregătitoare în vederea calculării datelor optice ale pigmentilor constau în obținerea din fiecare pigment a unor vopsele de etalonare sub formă de paste frecate cu liantul ales și întrebuițînd aceeași tehnică de prelucrare ca și în industrial, după cum urmează:

- paste de pigment în așa denumitul ton plin adică pigmentul respectiv plus liantul fără adaosuri de pigment alb;
- paste de pigment în amestec cu bioxid de titan în opt pină la zece diluții succesive cuprinse între 200 părți TiO_2 la o parte pigment pină la o parte TiO_2 la o parte pigment;
- paste de pigment în amestec de 100 părți pigment la o parte negru de fum.

Vopselele obținute conform rapoartelor de mai sus, se aplică pe plăcuțe de sticlă în grosime de strat total acoperitor, se usucă și li se ridică curba de reemisie la 32 respectiv 16 lungimi de undă diferite în intervalul 390—710 nm cu ajutorul unui spectrofotometru de reflexie înregistrator.

Calculul coeficienților relativi de absorbție și de difuzie (G și H) se bazează pe legea aditivității acestor coeficienți și anume în cazul unei vopsele obținute numai din pigment colorat (p), pigment alb (w) și liant este valabilă relația:

$$F_{pw} = \left(\frac{K}{S} \right)_\lambda = \frac{C_p G_p + C_w F_w}{C_p H_p + C_w}$$

De unde coeficientul relativ de absorbție al pigmentului la lungimea de undă λ este dat de relația:

$$G_p = F_{pw} \cdot H_p + a(F_{pw} - F_w)$$

iar coeficientul relativ de difuzie al pigmentului la lungimea de undă λ este dat de relația:

$$H_p = a \frac{F_{pw} - F_w}{F_p - F_w}$$

Pe baza acestor formule calculatorul calculează ori de cîte ori are nevoie coeficienții relativi de absorbție și de difuzie ai oricărui pigment existent în fabrică.

Obținerea recepturilor de culoare constă în final din:

- ridicarea cu spectrofotometrul înregistrator al curbei de reemisie a etalonului de culoare și comunicarea acestor date calculatorului;
- alegerea pe baza curbei de reemisie a etalonului a numărului și felului pigmentilor ce vor interveni în rețetă și comunicarea lor calculatorului;
- calculul componentelor tricromatice XYZ ale etalonului;
- calculul coeficienților relativi de absorbție și de difuzie a fiecărui pigment pentru fiecare lungime de undă;
- obținerea și rezolvarea sistemului de ecuații pentru calculul concentrației fiecărui pigment necesar pentru obținerea și imitarea culorii etalonului;
- calculul curbei de reemisie a culorii rețetei primare;

- calculul componentelor tricromatice XYZ ale rețetei primare în iluminantul C și iluminantul A ;
- elaborarea matricei de corecție;
- calculul diferenței de culoare DE între etalon și probă;
- compararea cu condiția de conformitate stabilită.

Dacă această condiție nu este respectată se utilizează matricea de corecție, într-un proces de iterație pentru apropierea de componentele tricromatice ale etalonului. Se reia apoi circuitul de la calculul curbei de reemisie (a noii rețele);

- calculul indicelui de metamerie, al prețului rețelei și a altor parametri programabili (ca de exemplu: puterea de acoperire, randament pe m^2 , rezistența la intemperii, la lumină etc.);

— tipărirea de către calculator a tuturor variantelor posibile indicându-se toți parametri necesari selecționării rețelei optime [31, 32].

Tabelul 3.1. Coordonate tricromatice ale pigmentilor fabricați în R.S. Romania [22]

Pigmentul	Coordonate tricromatice				Dimensiunea medie a particulelor, μm
	X	Y	Z	β	
Oxid de fier roșu	0,755	0,137	0,108	11,11	1,04(2,08—3,12)
Oxid de fier galben	0,651	0,263	0,086	22,9	3,12(1,04—2,08)
Galben de crom lămiie	0,497	0,378	0,125	61,86	1,04(2,08—3,12)
Galben de crom deschis	0,613	0,318	0,068	50,3	2,08(3,12—4,16)
Galben de crom mijlociu	0,608	0,338	0,053	49,98	1,04(2,08—3,12)
Galben de crom auriu	0,604	0,340	0,056	51,78	2,08(3,12)
Galben de crom portocaliu	0,727	0,182	0,091	35,55	2,08(3,12—4,16)
Verde de crom deschis	0,322	0,47	0,207	11,9	3,12(1,04—2,08)
Verde de crom mijlociu	0,27	0,48	0,25	11,4	3,12(1,04—2,08)
Verde de crom închis	0,203	0,478	0,318	9,01	3,12(1,04—2,08)
Albastru de fier	0,087	0,235	0,678	4,18	1,04(2,08—3,12)
Albastru ultramarin	0,088	0,201	0,71	15,18	(1,5—2,1)
Miniu de plumb	0,81	0,12	0,06	32,5	2,08(3,12)
Tetraoxicromat de zinc	0,494	0,368	0,137	62,01	1,04(2,08—3,12)
Oxid negru de fier	0,35	0,31	0,34	3,71	(2,0—2,5)

3.2.2. Putere de colorare și putere de acoperire

Puterea de colorare este capacitatea unui pigment de a combina culoarea sa cu a unui pigment alb, după o bună amestecare, efectuată în condiții stabilite. La pigmentii albi această proprietate se numește capacitatea de albire sau de decolorare. Pigmentii colorați se examinează din acest punct de vedere în amestec cu pigmentii albi, de obicei cu bioxid de titan, în raport de: 1:10 și 1:20, iar pigmentii albi în amestec cu negru de fum.

Compararea culorii cu etalonul se efectuează în această stare diluată, când pe lângă tonalitatea dominantă se poate distinge mai ușor și nuanța (tenta) pigmentului verificat.

Puterea de colorare a pigmentului are importanță economică fiindcă din pigmentii cu putere de colorare mare sînt necesare cantități mai reduse pentru atingerea culorii dorite.

Puterea de acoperire reprezintă capacitatea unui pigment de a acoperi complet culoarea unui suport, prin aplicarea în condiții speciale, de concentrație, temperatură și timp. Puterea de acoperire a pigmentilor se exprimă prin cantitatea de pigment, dată în grame, necesară acoperirii unei suprafețe de 1 m². În unele cazuri se poate indica și suprafața acoperită de 1 g pigment. Determinările se efectuează cu aparatul numit criptometru.

Puterea de acoperire depinde de diferența dintre indicele de refracție al pigmentului și cel al liantului. Cu cât această diferență este mai mare, cu atât este mai ridicată puterea de acoperire a peliculei. Astfel, de exemplu, bioxidul de titan are indicele de refracție 2,72, uleiul de in 1,48, pelicula formată din amestecul lor acoperă bine. Barita cu indicele de refracție 1,64 dispersată în ulei de in (1,48), dă pelicule transparente, neacoperitoare. În suspensii apoase unde indicele de refracție al liantului este neglijabil, se ia diferența dintre indicele de refracție al pigmentului și al acriului, deci barita prezintă o putere de acoperire bună.

3.2.3. Forma și mărimea particulelor

Particulele de pigmenți pot fi amorfe sau cristaline (cazul cel mai frecvent). Același pigment poate fi cristalizat în mai multe forme care îi dau fiecare proprietăți specifice și care se obțin ca urmare unor procese tehnologice diferite. Obținerea și stabilizarea formei cristaline dorite sînt posibile prin anumite procedee tehnologice specifice (utilizarea unor germeni cristalini, lucrul în concentrații, la temperaturi și cu viteze de reacție diferite, utilizarea de coloizi protectori sau săruri care se grefează activ pe suprafața particulelor).

Proprietățile tehnico-aplicative ale unui pigment depind nu numai de forma cristalină a particulelor sale ci și de alți factori.

În orice pulbere de pigment se pot găsi trei varietăți de particule: cristale, agregate și aglomerate de cristale.

Cristalele sînt de obicei monocristale cu dimensiuni submicroscopice cu forme variate (aciculare, lamelare, sferoide etc.). Cristalele se găsesc de obicei grupate în forma unor agregate în care cristalele sînt întrepătrunse avînd deci între ele o aderență deosebit de mare. În procesul de dispersare în liant aceste agregate nu pot fi dislocate.

Cristalele și agregatele se grupează sub acțiunea forțelor reziduale de tip van der Waals în aglomerate. În procesul de dispersare în liant aceste aglomerate sînt în marea lor majoritate distruse și transformate în agregate și cristale.

Așa cum sînt utilizați pigmenții se prezintă sub forma unor granule cu dimensiuni de la fracțiuni de micron (unele sortimente de negru de fum), la cîțiva microni (pigmenți organici, albastru de fier) la 25–50 μn. Este necesar a se cunoaște și repartizarea statistică a mărimii granulelor de pigmenți (care poate fi determinată prin citire selectivă, pneumatic, prin sedimentare selectivă, microscopic etc.). Metoda uzuală de stabilire a granulației este determinarea reziduului pe sită de diferite dimensiuni (6 900–14 000 ochiuri/cm²).

3.2.4. Indicele de absorbție de ulei

Este cantitatea de ulei de în necesară pentru umectarea completă a 100 g pigment.

El este o măsură importantă necesară calculării rețetelor de fabricație a produselor și chiar a raportului optim pigment/liant la dispersare. Se deosebesc mai mulți indici de absorbție (de gradul 1, de gradul 2, de curgere).

El poate fi determinat în anumite cazuri și cu alte medii de dispersie (plastifianți, alte uleiuri etc.).

3.2.5. Concentrația volumetrică a pigmentului

Este clar că operațiile prin care se obțin vopselele și apoi peliculele sînt în primul rînd fenomene fizice legate de volumul componentilor acestora și mai puțin de greutatea lor. La vopsirea unui obiect metalic se urmărește grosimea stratului, ținînd seama de această premiză, în multe țări ale lumii ambalarea, livrarea și utilizarea vopselelor se face în volume ca și conceperea acestora.

Principiul acestui mod de formulare se bazează pe faptul că la peliculele pigmentate caracteristicile tehnologice fundamentale depind în primul rînd de raportul dintre volumul constituenților ei nevolatili. Acest raport se exprimă sub formă de concentrație volumetrică a pigmentului (*CVP*) și este raportul dintre volumul de materiale pulverulente (pigmenți + materiale de umplutură) și volumul conținutului de material uscat al vopselei, obținut după evaporarea materiilor volatile.

$$CVP = \frac{V_p}{V_p + V_l} \cdot 100$$

în care: V_p este volumul de pigmenți și materiale de umplutură;

V_l este volumul de liant în care sînt cuprinși toți componenții nevolatili ai liantului, ca: rășini, siccativi, plastifianți.

Conform acestui mod de formulare a rețetelor, fiecare tip de material pelculogen pigmentat este caracterizat de o anumită valoare limită a concentrației volumetrice a pigmentului, ca de exemplu: grunduri 52—72, vopsele 44—52, vopsele lucioase 33—44, emailuri 20—33.

Urmînd variația unor caracteristici ale peliculelor pigmentate, ca permeabilitatea la apă și vaporii de apă, protecția anticorozivă și luciu, în funcție de concentrația volumetrică a pigmentului la diverse pelicule obținute din aceleași materii prime și cu același grad de dispersare, însă cu diferite valori de *CVP* și trasînd curbele variației proprietăților de mai sus în funcție de *CVP* a reieșit că toate prezintă o inflexiune și anume practic într-un singur punct, adică la o anumită valoare *CVP* (fig. 3.5). Această valoare a fost denumită concentrația critică volumetrică a pigmentului (*CCVP*).

Deci *CCVP*, concentrația critică volumetrică a pigmentului este acea valoare a concentrației volumetrice a pigmentului, la care variația proprietăților fizice și fizico-chimice ale peliculei suferă salturi calitative esențiale.

CCVP este o valoare specifică a *CVP*, pentru care liantul umple exact volumul lăsat disponibil între materiale pulverulente presupuse în contact, în peliculă [2, 6].

La valori *CVP* inferioare față de *CCVP*, pelicula este lucioasă, prezintă rezistență mărită la permeabilitatea apei, la formarea ruginii dar prezintă o tendință mai mare la formarea bășicilor. Însă la valori superioare față de *CCVP*, pelicula devine mată, prezintă o permeabilitate mărită la apă, o rezistență scăzută față de efectele coroziunii, dar o bășicare mai redusă.

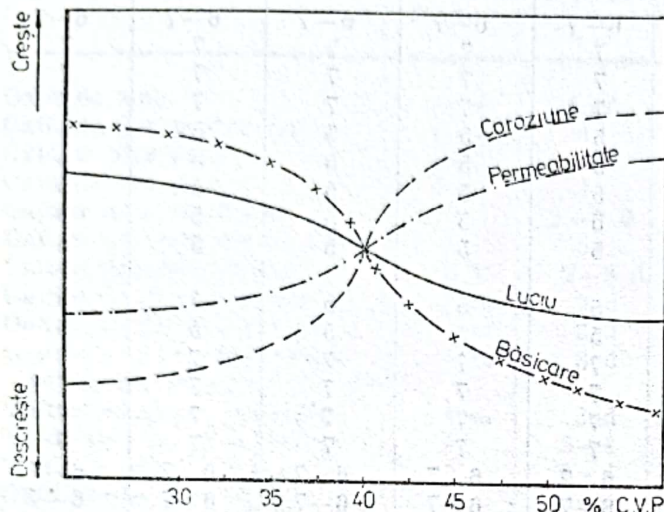


Fig. 3.5. Variația caracteristicilor peliculelor în funcție de CVP:
coroziune — — —; permeabilitate — · — · —; luciu — — —; bășicare — x — x —.

incă nu este în exces, ci umple toate spațiile dintre particulele pigmentului. Această stare este foarte apropiată cu cea corespunzătoare la *CCVP*.

3.2.6. Rezistența la lumină

Pigmenții, mai ales cei organici, își schimbă nuanța sub acțiunea luminii. Această schimbare este de obicei o albire, prin care nuanțele devin mai palide, dar în unele cazuri poate apare o închidere a culorii. Acțiunea luminii depinde de:

- lungimea de undă — lumina ultravioletă fiind cea mai activă;
- de calitatea și forma de cristalizare a pigmentului;
- de prezența substanțelor stabilizante;
- de dispersia pigmentului în liant.

Rezistența la lumină este proprietatea unui pigment de a-și menține culoarea prin expunere la acțiunea luminii în condiții stabilite. Rezistența la lumină a pigmentului respectiv dintr-o vopsea este legată și de natura liantului și depinde de calitatea acestuia, de natura pigmentului și de mărimea indicelui de refracție.

Rezistența la lumină a pigmenților se măsoară comparativ cu scara de lină albastră cu 8 gradații.

Iradierarea probelor se face prin expunerea la lumină naturală sau prin expunerea la raze ultraviolete. Lămpile de cuarț utilizate, având un spectru restrâns, au fost din ce în ce mai mult înlocuite cu lămpi de xenon, care au un spectru mult mai apropiat de al luminii naturale.

Tabelul 3.2. Rezistență la lumină [22]

Pigmentul	Liant alchidic			Liant acrilic		
	Pigment	Pigment TiO ₂ 1: 10	Pigment TiO ₂ 1: 20	Pigment	Pigment TiO ₂ 1: 10	Pigment TiO ₂ 1: 20
Oxid de zinc	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7
Oxid de fier pentru ferite	7	7	7	7	7	7
Oxid de fier roșu	7	7	7	7	7	7
Oxid de fier galben	7	7	7	7	7	7
Oxid de crom lămiie	5	5	5	5	5	5
Galben de crom lămiie GL 3	5	5	5	5	5	5
Galben de crom deschis	5	5	5	5	5	5
Galben de crom mijlociu	5	5	5	5	5	5
Galben de crom auriu	5	5	5	5	5	5
Galben de crom auriu fără sulfat de plumb	5	5	5	5	5	5
Galben de crom portocaliu	5	5	5	5	5	5
Verde de crom deschis	7	7	7	7	7	7
Verde de crom mijlociu	7	7	7	7	7	7
Verde de crom închis	7	7	7	7	7	7
Oxid verde de crom	7	7	7	7	7	7
Albastru de fier	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7
Albastru de fier bronzat	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7
Albastru de fier flușat	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7
Albastru ultramarin tip I	6	6	6	6	6	6
Oxid negru de fier	7	7	7	7	7	7
Miniu de plumb	7	7	7	—	—	—
Fosfat de crom	8	8	8	8	8	8
Fosfat de zinc	8	8	8	8	8	8
Cromat de bariu	8	8	8	8	8	8

3.2.7. Rezistența la intemperii

Este proprietatea unui pigment de a nu se altera prin expunere îndelungată la acțiunea agenților atmosferici, în condiții de aplicare și de expunere stabilite. Condițiile atmosferice cuprind pe lângă lumină, vântul, umiditatea, diferențele de temperatură. Întrucât la efectele atmosferice pigmentul este expus împreună cu liantul, rezistența la intemperii nu poate să se refere separat la pigment, ci trebuie să fie specificată natura liantului utilizat. Rezistența la intemperii se clasifică de la 1 la 5, notînd cu 1 rezultatele cele mai slabe, în comparație cu scara de gri conform ISO.

Rezistența la intemperii se verifică și la camerele de climă (weatherometer) cu cicluri repetate pentru climat moderat sau tropical, sau prin expunere în stații adecvate în aer liber, în zone de munte, șes sau litoral.

Atît rezistența la lumină cît și la intemperii se determină atît pe pigment ca atare cît și pe pigment diluat cu bioxid de titan (1: 5; 1: 10 sau 1: 20).

3.2.8. Rezistența la acizi, alcalii, solvenți și la temperatură

Rezistența la acizi și alcalii este proprietatea unui pigment de a-și menține culoarea sa originală după expunere la acțiunea unui acid sau a unei baze în condiții stabilite. Pigmentul se imersează timp de 24 ore în acid clorhidric sau hidroxid de sodiu,

Tabelul 3.3. Rezistență la intemperii [22]

Pigmentul	Liant alchidic			Liant acrilic		
	Pigment	Pigment TiO ₂ 1:10	Pigment TiO ₂ 1:20	Pigment	Pigment TiO ₂ 1:10	Pigment TiO ₂ 1:20
Oxid de zinc	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6
Oxid de fier pentru ferite	4-5	4	3-4	4-5	4	4
Oxid de fier roșu	4-5	4	3-4	4-5	4	4
Oxid de fier galben	4-5	4	3-4	4-5	3-4	3-4
Galben de crom lămie	3 V	2-3 d	2-3d	3 V	2-3 d	2-3 d
Galben de crom lămie GL 3	5	5	5	5	5	5
Galben de crom deschis	3 V	2-3 d	2-3 d	3 V	3 d	3 d
Galben de crom mijlociu	4 m	3 d	3 d	4 m	3-4 d	3-4 d
Galben de crom auriu	4 m	3 d	3 d	4 m	3-4 d	3-4 d
Galben de crom auriu fără sulfat de plumb	4 m	3 d	3 d	4 m	3-4 d	3-4 d
Galben de crom portocaliu	4 m	3 d	3 d	4 m	3-4 d	3-4 d
Verde de crom deschis	4	3-4	3-4	4	3-4	3-4
Verde de crom mijlociu	4	3-4	3	4	3-4	3
Oxid verde de crom	4	3-4	3-4	4	3-4	3-4
Albastru de fier	3-4	3-4	3-4	4	3-4	3-4
Albastru de fier bronzat	3-4	3 d	3 d	4	3 d	3 d
Albastru de fier flușat	3-4	3-4	3-4	4	3-4	3-4
Albastru ultramarin tip I	3	3	3	3-4	3	3
Oxid negru de fier	4	3-4	3-4	4-5	4	4
Miniu de plumb	4	3-4	3-4	—	—	—
Fosfat de crom	4	3-4	3-4	4	3-4	3-4
Fosfat de zinc	4	3-4	3-4	4	3-4	3-4
Cromat de bariu	4	4	4	4	4	4

Tabelul 3.4. Rezistența la agenți chimici [22]

Pigmentul	Acizi	Alcalii	Apă	Var	Ulei de in
Litopon	2	4	4	—	—
Oxid de zinc	1-2	3	4-3	—	—
Oxid de fier pentru ferite	4	4	4	4-5	5
Oxid de fier roșu	4	4	4	4-5	5
Oxid de fier galben	2-3	4	4	4-5	5
Galben de crom lămie	2	1	3-4	2-3	5
Galben de crom lămie GL 3	2	1	3-4	2-3	5
Galben de crom deschis	2	1	3-4	2-3	5
Galben de crom mijlociu	2	1	3-4	2-3	5
Galben de crom auriu fără sulfat de plumb	2	1	3-4	4-5	5
Galben de crom portocaliu	2	1	3-4	2-3	5
Verde de crom deschis	2	1	4	2	3
Verde de crom mijlociu	2	1	4	2	3
Verde de crom deschis	2	1	4	2	3
Oxid verde de crom	2-3	2-3	4	4	5
Albastru de fier	3	1	4	2	3
Albastru de fier bronzat	3	1	4	2	3
Albastru de fier flușat	3	1	4	2	3
Albastru de fier ultramarin tip I	1	3	3	3-4	5
Oxid negru de fier	2	4	4	4-5	5
Miniu de plumb	2	4	4	4	5
Cromat bazic de zinc și potasiu	1	2	3	2-3	5

Tabelul 3.4 (continuare)

Pigmentul	Acizi	Alcalii	Apă	Var	Ulei de in
Tetraoxicromat de zinc	1	2	3	2-3	5
Alumină coloidală	2	—	4-5	—	—
Sulfat de bariu precipitat	1	5	3	—	—
Cromat de calciu precipitat	1	4	4	—	—
Fosfat de crom	4	4	5	4	5
Fosfat de zinc	1	1	5	2	5
Cromat de bariu	1	5	5	5	5

Rezistența la solvenți este proprietatea unui pigment de a nu se dizolva în solvenți în condiții stabilite. Această proprietate a pigmentilor este importantă la acele sortimente care se utilizează în materiale plastice sau pelicule cu uscare la cuptor, întrucât pigmentii parțiali solubili în plastifianți sau solvenți cu timpul migrează spre suprafața peliculei sau a obiectelor de materiale plastice și formează un strat de pulbere.

Tabelul 3.5 Rezistența la solvenți [22]

Pigmentul	Whitespirit	Acetat de butil	Butanol	Acetonă	Toluen	Ciclohexanonă
Litopon	5	5	5	5	5	5
Oxid de zinc	5	5	5	5	5	5
Oxid de fier pentru ferite	5	5	5	5	5	5
Oxid de fier roșu	5	5	5	5	5	5
Oxid de fier galben	5	5	5	5	5	5
Galben de crom-lămlie	5	5	5	4-5	4-5	4-5
Galben de crom auriu tip GL 3	5	5	5	4-5	4-5	4-5
Galben de crom deschis	5	5	5	4-5	4-5	4-5
Galben de crom mijlociu	5	5	5	4-5	4-5	4-5
Galben de crom auriu	5	5	5	4-5	4-5	4-5
Galben de crom auriu fără sulfat de plumb	5	5	5	4-5	4-5	4-5
Galben de crom portocaliu	5	5	5	4-5	4-5	4-5
Verde de crom deschis	5	5	5	5	5	5
Verde de crom mijlociu	5	5	5	5	5	5
Verde de crom închis	5	5	5	5	5	5
Oxid verde de crom	5	5	5	5	5	5
Albastru de fier	5	5	5	5	5	5
Albastru de fier bronzat	5	5	5	5	5	5
Albastru de fier flușat	5	5	5	5	5	5
Albastru ultramarin tip I	5	5	5	5	5	5
Oxid negru de fier	5	5	5	5	5	5
Miniu de plumb	5	5	5	5	5	5
Cromat bazic de zinc de potasiu	5	5	5	5	5	5
Tetraoxicromat de zinc	5	5	5	5	5	5
Alumină coloidală	5	5	—	5	5	5
Sulfat de bariu precipitat	5	5	5	5	5	5
Carbonat de calciu precipitat	5	5	5	5	5	5
Fosfat de crom	5	5	5	5	5	5
Fosfat de zinc	5	5	5	5	5	5
Cromat de bariu	5	5	5	5	5	5

Prin rezistența la temperatură a unui pigment se înțelege temperatura maximă la care pigmentul încă nu își schimbă culoarea, la o expunere de durată stabilită. Această proprietate a pigmentilor este foarte importantă la utilizarea lor în vopsele cu uscare la cuptor, în vopsele cu aplicări în locuri solicitate de temperatură, precum și în materialele plastice.

Tabelul 3.6. Rezistența la căldură [22]

Pigmentul	Liant melamino-alchidic								
	Pigment			Pigment TiO ₂ 1:10			Pigment TiO ₂ 1:20		
	120°	150°	180°	120°	150°	180°	120°	150°	180°
Oxid de zinc	4	3-4	3-4	4	3-4	3-4	4	3-4	3-4
Oxid de fier pentru ferite	5	5	4	5	5	4	5	5	4
Oxid de fier roșu	5	5	4	5	5	4	5	5	4
Oxid de fier galben	5	5	4	5	5	4	5	5	4
Galben de crom lămlie	5	4-5	3-4	5	4-5	4-5	5	5	4-5
Galben de crom lămlie GL3	5	4-5	3-4	5	5	4-5	5	5	4-5
Galben de crom deschis	5	4-5	3-4	5	5	4-5	5	5	4-5
Galben de crom mijlociu	5	4-5	3-4	5	5	4-5	5	5	4-5
Galben de crom auriu	5	4-5	3-4	5	5	4-5	5	5	4-5
Galben de crom auriu fără sulfat de plumb	5	4-5	3-4	5	5	4-5	5	5	4-5
Galben de crom portocaliu	5	4-5	3-4	5	5	4-5	5	5	4-5
Verde de crom deschis	5	4	4	5	4	4	5	4	4
Verde de crom mijlociu	5	4	4	5	4	4	5	4	4
Verde de crom închis	5	4	4	5	4	4	5	4	4
Oxid verde de crom	5	4	4	5	4	4	4	4	4
Albastru de fier	5	4-5	3-4	5	4	4	3	4	3
Albastru de fier bronzat	5	4-5	3-4	5	4	3	5	4	3
Albastru de fier flușat	5	4-5	3-4	5	4	3	5	4	3
Albastru ultramarin tip I	4	4	3	4	4	3	4	4	3
Oxid negru de fier	5	4-5	4	5	4	4	5	4	4
Miniu de plumb	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Cromat bazic de zinc și de potasiu	4	3-4	3	4	3	3	4	3	3
Tetraoxicromat de zinc	4	3-4	3	4	3	3	4	3	3
Fosfat de crom	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Fosfat de zinc	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Cromat de bariu	5	5	5	5	5	5	5	5	5

3.2.9. Conținutul de substanțe solubile în apă și pH-ul pigmentului

Substanțele solubile în apă reprezintă materialele care se extrag din pigment cu apă distilată în anumite condiții de temperatură, timp și concentrație. Aceste săruri se formează împreună cu pigmentii în timpul sintezei acestora și majoritatea lor se elimină prin spălare în procesul tehnologic.

pH-ul pigmentului se determină din extractul lui apos cu hirtie indicatoare sau de preferat cu pH-metru.

3.2.10. Capacitatea de dispersare a pigmentilor în lianți

Capacitatea de dispersare a unui pigment într-un liant depinde atât de pigmentul însuși (caracter hidrofil sau oleofil, granulație, duritate, starea sa de aglomerare etc.) cât și de liant. Ea se determină obiectiv prin dispersarea pigmentului pe mori cu discuri sau mori tip Red — Devil în care condițiile de lucru sînt întotdeauna identice și deci comparabile [10].

3.3. PIGMENȚII ANORGANICI

Pigmenții anorganici pot fi clasificați în pigmenți albi (bioxidul de titan, oxidul de zinc, litoponul ș.a.), pigmenți pe bază de cromati, pe bază de cadmiu, mercur, nichel, pe bază de oxizi de fier, albaștri și violeti, verzi, negri, anti-corozivi, materiale de umplură naturale sau artificiale, pigmenți metalici și pigmenți speciali.

Tabelul 3.7 Proprietăți generale ale pigmentilor fabricați în R.S. România [22]

Pigmentul	Densitate relativă, g/cm ³	Indice de absorbție, ulei, %	pH
Litopon	4,5—4,60	12—20	3—4
Oxid de zinc	5,78	15—19	5—7
Oxid de fier roșu	4,69—5,1	±15% față de mostra etalon	±1 față de mostra etalon
Oxid de fier roșu	—	—	—
Oxid de fier galben	3,95—4,1	—	—
Galben de crom lămie	5,92—6,09	10—20	6—7
Galben de crom lămie GL 3	5,9—6,1	10—20	5—7
Galben de crom deschis	6,01—6,09	10—20	6—7
Galben de crom mijlociu	6,02	10—25	6—7
Galben de crom auriu	5,88	10—20	6—7
Galben de crom auriu fără PbSO ₄ (tip LF 3)	—	10—25	6—7
Galben de crom portocaliu	6,59—6,65	10—20	6—7
Verde de crom deschis	4,55—4,60	10—20	6—7
Verde de crom mijlociu	4,29—4,35	15—25	6—7
Verde de crom închis	3,99—4,05	10—20	6—7
Verde de crom	5,2	±15% față de mostra etalon	5—7
Albastru de fier	1,85—1,98	30—50	5,5—7
Albastru de fier bronzat	1,9—2,08	30—50	5—6
Albastru ultramarin tip I	2,37	30—40	6—7
Oxid negru de fier	4,2	±15% față de mostra etalon	±1 față de mostra etalon
Miniu de Pb	8,86	4	1
Cromat bazic de zinc și de potasiu	—	±15% față de mostra etalon	4—6
Tetraoxicromat de zinc	5,3	—	6—7
Alumină coloidală	2—2,05	140	5—6
Fosfat de crom	—	65	5—7
Fosfat de zinc	—	20—35	6—8
Cromat de bariu	—	20—30	8—9

3.3.1. Bioxidul de titan

Este pigmentul cel mai important nu numai între pigmenții albi ci dintre toți pigmenții.

Astfel deși el a fost produs industrial prima dată în 1916 astăzi se produc circa 2 500 000 t/an bioxid de titan față de circa 75 000 t/an oxid de zinc, litopon și alți pigmenți albi.

În anul 1978 s-au consumat pentru fabricarea lacurilor și vopselelor și a cernelurilor poligrafice circa 1 600 000 tone bioxid de titan (respectiv 14,5% față de total lacuri, vopsele și produse asemănătoare fabricate) și circa 50 000 tone oxid de zinc, litopon și alți pigmenți albi.

Principalele lui calități care au cauzat utilizarea lui preponderentă sînt puterea lui mare de acoperire (de 6—7 ori mai mare decît a oxidului de zinc) și inerția lui chimică.

Inerția lui chimică este datorată stabilității legăturilor dintre atomii de titan și oxigen în combinația TiO_2 . El rezistă la soluții alcaline, saline și acide (cu excepția acidului fluorhidric și a acidului sulfuric concentrat și cald), are un pH de circa 7, este compatibil cu toți lianții folosiți în vopsele (spre deosebire de ceilalți pigmenți albi), nu își schimbă culoarea în prezența oxigenului și ozonului din atmosferă, nici în prezența unor gaze ca SO_2 , H_2S sau a unor metale conținute în sicativi. Nu este toxic. Se topește în jurul a 1 800°C.

Bioxidul de titan se cristalizează sub trei forme: Anatas, Rutil sau Brookit și se găsește în stare naturală ca Rutil, în combinație cu oxidul de fier ca Ilmenit, cu silicat de calciu ca Sfen, cu oxid de calciu ca Perovskit precum și în alte forme mai puțin importante [1, 28].

Există două procedee industriale utilizate la fabricarea bioxidului de titan.

În procedeul cu acid sulfuric, Ilmenitul este dezagregat cu acid sulfuric, soluția obținută este purificată separîndu-se sulfatul de fier, iar sulfatul de titanil obținut este hidrolizat la acid metatitanic, spălat și calcinat.

În procedeul cu clor se pornește de la Rutil sau concentrat de bioxid de titan care se tratează la cald cu clor gazos obținîndu-se tetraclorura de titan care se hidrolizează în stare de vapori sau se arde în oxigen dînd bioxidul de titan.

Indiferent de procedeul de obținere a bioxidului de titan în fazele finale acesta se obține cristalizat Anatas sau Rutil. Deoarece cristalele obținute sînt prea dure și au o activitate ridicată fotochimică (mai ales Anatasul) ceea ce grăbește degradarea lianților din peliculă, bioxidul de titan se tratează superficial cu diferite substanțe chimice (fie minerale precipitîndu-se pe suprafața cristalelor straturi extrem de fine de oxid de zinc, bioxid de siliciu, trioxid de aluminiu fie substanțe organice care îi măresc capacitatea de dispersare în lianți).

Această tratare superficială este aceea care conferă pigmentului proprietățile sale superioare în special rezistența la lumină, puterea de acoperire și colorare, capacitatea sa de dispersie și stabilitatea dispersiilor și permite realizarea de sortimente speciale pentru diferite utilizări (de exemplu pentru lianți solubili în apă, pentru grunduri care se aplică prin electrodepunere, pentru cerneluri poligrafice, pentru emailuri auto etc.).

Ambele tipuri Anatas și Rutil sînt cristalizate în sistemul tetragonal.

În toate cele trei tipuri de cristale de bioxid de titan fiecare ion de titan este înconjurat de șase ioni de oxigen așezați sub formă de octaedru. Pentru

a se păstra raportul de 1: 2 între ionii de titan și oxigen este necesar ca acești octaedri să fie astfel așezați în cristal încât fiecare ion de oxigen să aparțină la trei octaedre. Diferența între modificările cristaline constă în aranjarea octaedrelor astfel la Rutil fiecare octaedru are două din cele 12 canturi comune cu alți octaedri, la Brookit trei și la Anatas patru, deci Rutilul are o împachetare mai compactă a atomilor (de aici o greutate specific mai mare (4,2 față de 3,9), un indice de refracție mai mare (2,65—2,94 față de 2,51—2,59), o duritate Mohs mai mare (6—6 1/2 față de 5 1/2—6) și o constantă dielectrică mai mare (114 față de 48). Din această cauză are și o rezistență mai mare la lumină și la intemperii (exprimată printr-o tendință scăzută de a creta pelicula), din care cauză peste 80% din producție se obține sub formă de Rutil [1,28].

Această rezistență mai bună la cretare decât a Anatasului se păstrează și după tratarea lor superioară astfel încât cel mai rezistent Anatas tratat este mai puțin rezistent la cretare ca un Rutil netratat. Din această cauză Anatasul se folosește numai pentru straturile primare ale sistemului de vopsire (grunduri) sau cel mult pentru vopsele utilizate în interiorul construcțiilor. Rezistența la cretare a unui pigment Rutil netratat este de 5—6 ori mai îndelungată decât a Anatasului netratat și 4—5 ori decât a Anatasului tratat, iar a unui pigment Rutil tratat pentru uz general este de circa 10 ori mai îndelungată decât a Anatasului netratat.

Trebuie ținut seamă că proprietățile pigmentului nu depind numai de forma cristalului și de modul de tratare superficială ci și de finețea particulelor care trebuie să fie la particole elementare de 0,1—0,7 μm și repartițiile granulometrice ale acestora care influențează mai ales puterea de acoperire, astfel încât bioxidul de titan cel mai pur dar cu o finețe necorespunzătoare nu are deloc putere de acoperire. Puterea de acoperire depinde însă de concentrația în pigment din peliculă și s-a constatat că maximum de putere de acoperire este obținută la o concentrație de 30—35. În cazul utilizării materialelor de umplură acestea trebuie să aibă o finețe egală cu a particulei de bioxid de titan în caz contrar reduc mai mult decât proporțional puterea lui de acoperire deoarece măresc tendința de aglomerare a particulelor de bioxid de titan. Dealtfel și o dispersare necorespunzătoare, în liant impropriu pot conduce la aglomerarea bioxidului de titan cu scăderi remarcabile de putere de acoperire [1, 6, 9, 29].

În SUA se produc direct prin coprecipitare sortimente de bioxid de titan care conțin 70% materiale de umplură (CaSO_4) având aceiași putere de acoperire ca un bioxid de titan normal.

De asemenea se produc suspensii stabilizate de pigment pentru a fi utilizate direct la fabricarea vopselelor diluabile cu apa.

Creșterea indicelui de absorbție de ulei a pigmentului poate rezulta într-o creștere a puterii de acoperire în vopsele cu concentrație ridicată în pigment ca de exemplu în vopselele mate pentru pereți.

3.3.2. Oxidul de zinc sau albul de zinc

Deși cunoscut din antichitate a început să înlocuiască albul de plumb în vopsele abia în secolul 18 și a început să fie fabricat industrial prin metoda franceză (indirectă) care constă în distilarea zincului metalic în mufe, cuptoare sau creuzete în atmosferă reducătoare (bogată în CO) și oxidarea lui în camere

în prezența aerului sau prin metoda Wetherill (directă) care folosește minereul bogat în zinc sau rezidii de zinc oxidat sau carbonat care este ars în prezența cărbunelui și a varului, oxidul de zinc format este redus cu cărbune la zinc metalic sub formă de vapori și apoi reoxidat în partea superioară a cuptorului.

Albul de zinc este un oxid de zinc cristalizat hexagonal, are un indice de refracție ce 1,95—2,05, o greutate specifică reală de 5,78, un indice de absorbție de ulei scăzut 12—15% la tipurile sferoide și 20—25% la cele aciculare.

Din punct de vedere chimic este un oxid amfoter, cu acizi tari va da săruri de zinc, cu alcalii tari zincați. Caracterul său bazic este important deoarece pe de o parte limitează utilizarea lui în vopselele pe bază de rășini sintetice iar cind este utilizat în vopselele pe bază de ulei formează cu urmele de acizi organici din ulei, săpunuri care contribuie la stabilitatea la depozitare a vopselelor dindu-le o consistență păstoasă, contribuie de asemenea la neutralizarea acizilor inferiori care apar ca urmare degradării fotochimice a lianților mărind rezistența la intemperii a peliculelor (de aici utilizarea lui obligatorie în vopselele pentru suprastructura navelor și în vopsirea locuințelor din lemn). El mai îmbunătățește uscarea în profunzime a peliculelor (chiar adăugat în mici cantități în vopselele conținând bioxid de titan) și crește duritatea peliculei coagulând particolele coloidale. Are și acțiunea fungicidă [2, 6, 22]. Neutralizînd taninurile din lemn micșorează tendința acestora de a colora și păta peliculele protectoare.

Oxidul de zinc este impermeabil la razele ultraviolete cu o lungime de undă mai mică de 2 600 Å care este agentul principal ce degradează lianțurile din pelicule. Este rezistent la cretare și are o remarcabilă stabilitate a nuanței.

Oxidul de zinc acicular dă o rezistență crescută la intemperii, deoarece modul în care se împinslesc în peliculă acele de oxid de zinc micșorează tendința de crăpare a acestora în timp.

Oxidul de zinc mai este folosit ca adaos în vopselele anticorozive în amestec cu pulberea de zinc, miniul de plumb, galbenul de zinc, silicații.

Oxidul de zinc se fabrică în țara noastră în mai multe sortimente care diferă între ele prin mărimea particulelor și conținutul în impurități și deci prin nuanță. Se utilizează în unele țări oxid de zinc cu un conținut ridicat de plumb (sub formă de sulfat bazic sau oxid). Acest conținut în plumb provine fie din materia primă fie este introdus artificial. Aceste tipuri de oxid de zinc au o culoare mai puțin albă dar permit obținerea unor vopsele pe bază de ulei mai bogate în pigment și cu rezistență crescută la intemperii mai ales în atmosferă poluată.

Griul de zinc este tot un oxid de zinc obținut prin procedeul direct din minereuri mai impure și care din această cauză este mai mult sau mai puțin cenușiu.

3.3.3. Litoponul

Litoponul este un pigment conținînd în cantități variabile sulfură de zinc și sulfat de bariu. Sortimentele principale conțin 29%, 40%, 60% respectiv 98% sulfură de zinc. Se fabrică din barită naturală (sulfat de bariu) care este redusă prin calcinare în prezența cărbunelui la sulfura de bariu care se coprecipită cu soluția de sulfat de zinc [1, 2, 22].

Ridicarea conținutului în ZnS peste 29,4% cît rezultă teoretic din amestecul echimolecular se obține prin înlocuirea parțială a ZnSO_4 cu ZnCl_2 și

a BaS cu Na_2S . Precipitatul uscat nu are proprietăți de pigment decât după ce este calcinat sau călit într-un cuptor în atmosferă de azot. Prin calcinare dispar particulele mai mici de $0,25 \mu\text{m}$. Produsul calcinat este răcit rapid prin prindere într-un bazin de stingere, măcinat umed, filtrat, uscat, și măcinat.

Litoponul este un amestec intim de cristale de sulfat de bariu romboedrice și de sulfură de zinc cubice sau hexagonale care se pot distinge între ele numai la microscop electronic. Densitatea litoponului variază între 4,15–4,6 scăzând spre 4,1 cu creșterea conținutului în ZnS .

Indicele de refracție al ZnS este 2,37 iar la BaSO_4 de 1,64; litoponul avind indici intermediari în funcție de compoziție. BaSO_4 este inert chimic iar ZnS este atacată numai de acizi tari la un pH sub 3.

pH -ul litoponului este 6,5–7,5 și depinde de impuritățile pe care le cuprinde.

Deoarece ZnS suferă o descompunere fotochimică sub acțiunea razelor ultraviolete, căpătînd o nuanță gri din cauza Zn metalic care se formează, s-a orientat călirea lui în așa fel încît să i se crească rezistența la lumină, uneori folosindu-se adaosuri de săruri de cobalt.

Se fabrică tipuri de litopon special concepute pentru anumite domenii de utilizare (pentru emailuri de ulei, pentru vopsele emulsionate, pentru chituri). Astăzi consumul de litopon a scăzut simțitor el neputînd însă fi înlocuit în chituri și grunduri.

Sulfofonul este un pigment înrudit cu litoponul fiind un amestec echimolecular de CaSO_4 și ZnS dar este inferior acestuia din cauza solubilității pariașe a CaSO_4 în apă ceea ce îi limitează mult utilizările.

3.3.4. Alți pigmenți albi

Cel mai vechi pigment alb cunoscut încă din antichitate este ceruza sau albul de plumb care este și un excelent pigment anticoroziv dar care astăzi este practic scos din uz din cauza toxicității sale extrem de mari. El este un carbonat bazic de plumb avînd compoziția $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ sau apropiată.

Se fabrică din plumb, acid acetic și bioxid de carbon.

Are greutatea specifică 6,7 indicele de refracție 2,04, un grad de alb de 95%, cristalizează în sistemul hexagonal, particulele elementare avînd $1\text{--}2 \mu\text{m}$, un indice de ulei de 9–14% și putere de sicativare foarte bună.

Sulfatul bazic de plumb cu compoziția $\text{PbSO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ se fabrică din litargă și acid sulfuric. Este utilizat ca pigment anticoroziv.

Trioxidul de stibiu Sb_2O_3 este un pigment cu putere slabă de acoperire folosit în vopsele ignifuge în asociere cu produse clorurate, precum și la ignifugarea rășinilor poliesterice nesaturate armate cu fibre de sticlă, a lemnului și textilelor [1, 2, 22].

3.3.5. Pigmenți pe bază de cromați

Galbenul de crom

Este cel mai utilizat dintre pigmenții galbeni datorită gamei largi de nuanțe, puterii mari de acoperire, rezistenței bune la apă, solvenți, temperatură, la migrare în peliculă și a prețului redus. Compoziția lor este $\text{PbCrO}_4 \cdot n\text{PbSO}_4$. Cu cît conținutul de PbSO_4 este mai ridicat cu atît culoarea este mai deschisă și mai verzuie (galben de crom lămlie). Proprietățile lui depind de trimorfia PbCrO_4 și de izomorfia cu PbSO_4 [1, 2, 22].

PbCrO_4 cristalizează în sistemele monoclinic, rombic și tetragonal. Forma monoclină este cea mai stabilă și la fabricare se caută a se transforma produsul rombic în monoclinic, în afară de nuanțele cele mai deschise care sînt numai rombice și de aceea au și o stabilitate mai scăzută la lumină. Forma tetragonală se întilnește la portocaliul de crom care este un cromat bazic de plumb $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$.

Galbenul de crom se fabrică prin reacția dintre o sare de plumb (acetat sau azotat) și un mono sau bicromat alcalin.

Cea mai utilizată metodă de fabricație pornește de la acetat bazic sau neutru de plumb (obținut din litargă și acid acetic) și cromat alcalin (obținut din bicromat de K sau Na în prezența acidului sulfuric). Se obține galbenul de crom cu o compoziție și culoare variabilă (raport $\text{PbCrO}_4/\text{PbSO}_4$) în funcție de raportul dintre materii prime. Culoarea, compoziția și forma cristalină a amestecului sînt influențate în afară de raportul dintre materii prime și de concentrația soluțiilor folosite, de temperatura de precipitare, de pH-ul existent în timpul fabricației, de excesul unuia sau altuia din reactanți, de momentul opririi reacției.

Sortimentele cu conținutul mai ridicat de PbSO_4 sînt mai deschise la culoare ca și acele fabricate pornind de la azotați de plumb.

Îmbunătățirea rezistenței la lumină a cromatilor se face pornind de la formele monoclinice prin adaosuri a unor săruri de Zn, Sb, Al, etc.

Pigmenții galbeni de crom au o greutate specifică de 5,5—7 (crește de la galben lămie spre portocaliu), indice de absorbție de ulei scăzut (10—20), se dispersează ușor în lianți, putere bună de acoperire, rezistență bună la acizi dar slabă la alcali (nu se folosesc pentru vopsirea suporturilor alcaline din construcții). Se utilizează în tipurile de vopsele de ulei, nitrocelulozice sau sintetice cu uscare la aer sau la cuptor pentru obținerea nuanțelor galbene, portocaliu, verzi sau maro. Nu se utilizează pentru scopuri în care este interzisă prezența sărurilor de plumb (finisarea jucăriilor).

Portocaliul de crom este un cromat bazic de plumb $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ care conține uneori o cantitate foarte mică de PbSO_4 , cristalizat tetragonal. La aceeași compoziție cu cît particulele sînt mai mari nuanța este mai roșie și cu cît sînt mai mici sînt mai portocalii. Are o rezistență mai bună la lumină și temperatură decît galbenul de crom (180°C în loc de $100 - 140^\circ\text{C}$).

În țara noastră la Întreprinderea „Sinteza“ Oradea se fabrică mai multe sortimente de cromati:

- galben de crom lămie cu 26,5—27,5% PbCrO_4 în două sortimente;
- galben de crom deschis cu 36,0% PbCrO_4 ;
- galben de crom mijlociu cu 48,5% PbCrO_4 ;
- galben de crom auriu în două sortimente cu 59,5% respectiv 93,0% PbCrO_4 ;
- galben de crom portocaliu.

Galbenul de zinc

Compoziția pigmentilor de galben de zinc este $4\text{ZnO} \cdot m \text{CrO}_3 \cdot \frac{m}{n} \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ în care m variază de la 1 la 4 iar n între 4 și ∞ cel mai important fiind cromatul de zinc anticoroziv cu compoziția $4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (circa 44% CrO și peste 10% K_2O).

Un sortiment produs special pentru utilizare în grundurile reactive pe bază de butiral polivinilic este tetraoxicromatul de zinc ZnCrO_4 , 4 Zn(OH)_2 respectiv $5\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cu peste 65% ZnO, 17% CrO_3 și sub 0,4% K_2O .

Galbenul de zinc este un pigment cu putere mică de colorare și acoperire, netoxic, solubil în alcali și acizi, indice mare de absorbție de ulei, rezistență moderată la lumină. El este totuși utilizat foarte mult în grunduri din cauza excelentelor sale proprietăți anticorozive provocate de solubilitatea sa în apă datorită căreia menține în permanență la suprafața metalului un mediu alcalin (de KOH) care împiedică coroziunea. Se pare de asemenea că formează complecși inhibitori foarte aderenți pe metal. Este eficace pentru protecția oțelului dar și a aluminiului și altor aliaje ușoare. Acțiunea sa anticorozivă este comparabilă ca eficacitate cu a miniului de plumb.

Acești pigmenți se obțin dintr-o dispersie în apă de alb de zinc tratată cu bicromat de potasiu acidulat cu acid sulfuric [1, 2, 22].

Portocaliu și roșu de Molibden

Este un amestec izomorf de cromat, molibdat și sulfat de plumb cristalizat tetragonal $7\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4 \cdot 1-2,5 \text{ PbSO}_4$.

Pigmentul se poate obține în nuanțe de la orange la roșu, mai mult sau mai puțin rezistent la lumină în funcție de forma sa cristalină și de mărimea particulelor sale. El se realizează prin precipitarea unor săruri de plumb (azotat) cu un amestec de cromat, molibdat și sulfat de sodiu în condiții de reacție foarte precise ca diluare, pH, temperatură, timp de reacție, durată a spălării pigmentului precipitat. Pigmentul roșu se formează treptat în masa de reacție trecând printr-un stadiu de pigment galben cristalizat rhombic care apoi recrystalizează la schimbarea pH-ului în sistemul tetragonal devenind orange iar pe măsura creșterii mărimii cristalelor devine roșu [1, 2, 22].

Pigmenții aceștia sînt foarte puri la nuanță, au o putere de colorare asemănătoare³ cu a pigmenților organici, o putere mare de acoperire, rezistență foarte bună la lumină și căldură cînd este bine stabilizat. Este utilizat ca atare sau în amestec cu pigmenți organici în emailurile cu uscare la aer și la cuptor în special pentru finisarea autoturismelor. El se fabrică și la noi în țară în pilotul de la Oradea al Centrului de Cercetări Protecții Anticorozive Lacuri și Vopsele.

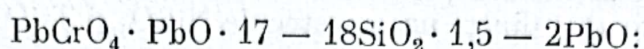
Alți cromafi

Pentru a corecta defectele cromatilor de plumb și zinc în special toxicitatea s-au elaborat o serie de alți pigmenți anticorozivi ca cromatul de bariu (sau de bariu și potasiu), cromatul de stronțiu, cromatul de calciu, cromatul de aluminiu, silicocromatul bazic de plumb.

Cromatul de bariu și cromatul de stronțiu se folosesc la producerea grundurilor solubile în apă inclusiv acele pentru electrodepunere precum uneori și în grunduri reactive și se fabrică din clorură de bariu (respectiv de stronțiu) prin precipitare cu cromat de potasiu sau sodiu. Cromatul de bariu se fabrică la Întreprinderea „Sinteza” Oradea avînd un conținut de circa 57% BaO și 37% CrO_3 .

Cromatul de bariu și potasiu obținut prin calcinarea bicromatului de potasiu cu carbonat de bariu este un foarte bun pigment anticoroziv comparabil ca eficacitate cu cromatul de zinc anticoroziv [1, 2, 22].

Silicocromatul bazic de plumb este un pigment cu o structură neobișnuită avînd un nucleu inert de bioxid de siliciu învelit cu un strat de cromat bazic de plumb avînd compoziția chimică:



și conține 44,5—44,8% SiO_2 ; 48—48,3% PbO și 4,9—5,2% CrO_3 . El se obține prin calcinarea la 500 — 650°C a unui amestec intim de cromat bazic de plumb, litargă și bioxid de siliciu obținut prin hidroliza acidului silicic.

El se folosește ca pigment anticoroziv în grunduri de culoare deschisă, în grunduri solubile în apă și chiar în vopsele intermediare [1, 2, 22].

3.3.6. Pigmenți pe bază de cadmiu, mercur și nichel

3.3.6.1. Pigmenții de cadmiu

Sînt pigmenți cu rezistență foarte bună la temperatură (pînă la 500°C), la substanțe alcaline și chiar acide, ușor dispersabili, foarte acoperitori, cu o rezistență excelentă la lumină (spre deosebire de toți ceilalți pigmenți galbeni și roșii anorganici sau organici [1, 2, 22]).

Se utilizează în vopsele de pictură și în vopsele speciale cu un cost ridicat. Pigmenții galbeni conțin proporții diferite de sulfură de cadmiu și de zinc (80 — 98,1% CdS respectiv 20 — 1,9% ZnS începînd cu nuanțele cele mai deschise de culoare) iar cei roșii conțin proporții diferite de sulfură și seleniură de cadmiu (80—35% CdS respectiv 15 — 65% CdSe începînd cu nuanța portocalie pînă la cea vișinie și brună.

Pigmentul galben se fabrică de obicei prin precipitarea carbonatului sau oxalatului de cadmiu cu sulfură de sodiu iar cel roșu se obține prin calcinare la peste 500°C a unui amestec de sulf și seleniu cu carbonat sau oxalat de cadmiu.

3.3.6.2. Pigmenții de cadmiu-mercur

Sînt pigmenți portocalii pînă la roșu vișiniu și brun înrudiți cu pigmenții de cadmiu în care seleniura de cadmiu a fost înlocuită cu sulfură mercurică. Ei conțin 59,0—73,5% CdS respectiv 11,0—26,5% HgS și se produc prin calcinare la temperatura de circa 400°C a sulfurilor de Cd și Hg coprecipitate dintr-un amestec de cloruri cu sulfură de sodiu. Calcinarea schimbă de fapt structura cristalină a pigmentului din cubic în hexagonal [22].

3.3.6.3. Cinabrul

Cinabrul sau Vermillonul este o sulfură mercurică HgS cristalizată hexagonal. Este un pigment acoperitor, o mare greutate specifică 8,1, rezistență bună la lumină și agenți chimici. Este netoxic.

Se folosește mai ales în vopselele pentru pictură, mase plastice și în cernele poligrafice [1, 2, 22].



3.3.6.4. Galbenul de nichel-titan

Acest pigment se fabrică prin calcinarea la 900—1100°C a unui precipitat obținut din reacția dintre un amestec de NiSO_4 și $\text{Ti}(\text{OH})_4$ cu sodă calcinată [1, 2, 22].

Un pigment asemănător pe lângă $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}$ conține și Sb_2O_3 .

Acești pigmenți au rezultat din necesitatea obținerii unor nuanțe galbene acoperitoare și rezistente la lumină pentru industria auto care nu se pot obține numai cu pigmenți organici. Prin amestecarea acestora din urmă cu galbenul de nichel-titan puterea de acoperire și rezistența la lumină crește apreciabil.

3.3.7. Pigmenți pe bază de oxizi de fier

Oxizii de fier sînt cunoscuți din cele mai vechi timpuri (desenele rupestre din peșterile preistorice, desenele din mormintele egiptene etc.).

Pigmenții din oxizi de fier naturali se mai folosesc și astăzi în multe scopuri însă utilizarea pigmentilor sintetici acoperă marea majoritate a consumului.

3.3.7.1. Pigmenții din oxizi de fier naturali

Ei se obțin prin prelucrarea minereurilor sau rocilor cu conținut ridicat de oxizi de fier (spălare, concentrare, uscare măcinare). Ei sînt utilizați în vopselele praf pentru zugrăveli (avînd o rezistență foarte mare la medii alcaline utilizate curent în construcții, la lumină și căldură).

Ei conțin în principal oxizi ferici combinați cu oxizi de mangan, silicați de aluminiu sau magneziu.

Cei mai cunoscuți pigmenți naturali sînt ocrul (hidroxid feric, impurificat cu argile) care se găsește în nuanțe de la galben la roșcat; pămîntul de Siena (conținînd în loc de argile acid silicic coloidal care dă pelicule transparente de la galben la galben bej; umbra naturală și umbra calcinată, brunul de mangan, brunul de kassel, brunul mineral care conțin toate cantități mai mici sau mai mari de oxid de mangan, lignit și substanțe organice (acizi humici).

Pămîntul verde este un silicat de magneziu și fier.

3.3.7.2. Pigmenții din oxizi de fier sintetici

Cei trei pigmenți sintetici sînt oxidul galben de fier ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$ sau $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristalizat α romboedric); oxidul roșu (Fe_2O_3 hexagonal) și oxidul negru de fier ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ — oxid ferosferic cristalizat cubic). Cei trei pigmenți sînt foarte rezistenți la intemperii și la lumină, la apă, acizi sau substanțe alcaline, sînt insolubili în solvenți, plastifianți sau solvenți, nu sînt toxici, au o putere de acoperire ridicată și rezistență la temperatură variată (pînă la 160°C pentru oxidul galben, 180—190°C oxidul negru cînd ambii se transformă în oxizi roșii de fier). Acești pigmenți se dispersează ușor în lianți avînd dimensiuni ale granulelor de sub 2 microni, dar avînd o greutate specifică destul de ridicată (între 4 și 5) au o pronunțată tendință de sedimentare în grunduri și vopsele [1, 2, 22].

Oxidul galben de fier se fabrică în principal prin oxidarea cu aer a şpanurilor de fier degresate în prezenţa unor germeni de cristalizare obţinuţi din sulfat feros şi sodă sau lapte de var oxidat cu aer, preparaţi separat.

Un alt procedeu foarte răspândit care dă un oxid galben de fier cu un indice de absorbţie de ulei mai scăzut este reducerea nitrobenzenului cu fier metalic în prezenţa AlCl_3 . Aceasta în prezenţa fierului la fierbere se hidrolizează uşor dând $\text{Al}(\text{OH})_3$ şi FeCl_2 care se hidrolizează la rindul lui dând $\text{FeO} \cdot \text{OH}$. Hidrogenul născind rezultat reduce nitrobenzenul la anilină. În aceste instalaţii anilina este un produs secundar.

Oxidul negru de fier se fabrică din sulfat feros şi sodă calcinată sau lapte de var, oxidarea parţială a hidroxidului fieros produs până la un raport Fe bivalent/Fe trivalent de 0,63—0,68 şi stabilizarea pigmentului negru prin încălzire la 90—95° în prezenţa NaOH .

Oxidul roşu de fier se obţine în principal prin calcinarea oxidului galben sau negru de fier la 850—900°C. Se mai poate obţine direct prin clacinarea $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ la 700—750 °C după o încălzire uşoară pentru pierderea primelor 6 molecule de apă.

O sursă importantă pentru obţinerea oxidului roşu sînt nămolurile roşii obţinute la producerea aluminei din bauxită.

Se produc sortimente speciale de oxid roşu de fier pentru industria electronică, ferite, benzi de magnetofon fie din pentacarbonil de fier fie din sulfat de fier după eliminarea impurităţilor de Mn, Si etc.

Pentru grundurile aplicabile prin electrodepunere se obţin oxizii roşii cu un conţinut extrem de scăzut de săruri solubile şi de impurităţi.

3.3.8. Pigmenţi albaştri şi violeţi

3.3.8.1. Albastrul de fier

Albastrul de fier este o fericianură ferică $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ denumit şi Albastrul Milori, Albastru de Prusia sau de Berlin.

El se obţine din sulfat feros sau clorură feroasă şi ferocianură de potasiu şi oxidarea precipitatului alb de ferocianură feroasă cu clorat de potasiu sau bicromat de potasiu în mediu acid ([1, 2, 22].

Albastrul de fier este un pigment cu o fineţe foarte mare (particule de 0,2—0,3 μm) cu culori şi reflexe foarte deosebite depinzînd de tehnologia de fabricaţie. El conţine cantităţi variate de apă (9—13 molecule de apă la fiecare moleculă de ferocianură) şi de potasiu (4—12%).

Pigmentul are o greutate specifică de 2, un indice de absorbţie de ulei ridicat şi din cauza caracterului hidrofil şi a conţinutului de apă higroscopică (circa 4%) este greu de dispersat în lianţi. Pigmentul are o putere foarte mare de colorare, o rezistenţă bună la acizi dar proastă la alcali (neputînd fi folosit pe suporturi alcaline) şi o rezistenţă foarte bună la lumină. El este utilizat foarte mult în cerneluri poligrafice şi în multe emailuri alchidice cu uscare la aer. Se fabrică şi un albastru de fier solubil în apă pentru cerneluri prin malaxarea pastei apoase de pigment cu 1—3% acid oxalic şi 8—12% ferocianură de potasiu.

3.3.8.2. Ultramarinul

Ultramarinul este pigmentul albastru cu cea mai ridicată rezistență la lumină și temperatură, foarte rezistent la alcali dar nerezistent la acizi, are o greutate specifică de 2,3—2,4 un indice scăzut de absorbție față de ceilalți pigmenți albaștri 30—35. Se utilizează în vopsele pentru construcții, mase plastice, hirtie, cerneluri poligrafice precum și la nuanțarea vopselelor și emailurilor albe, la înălbirea rufelor [1, 2, 22].

Este un sulfosilicat de aluminiu cu formula aproximativă $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ cristalizat cubic, avînd un schelet format din tetraedri de SiO_4 și AlO_4 în interiorul cărora sînt ionii de Na și S. Se fabrică prin calcinarea unui amestec de caolină, carbonat sau sulfat de sodiu și sulf la care se adaugă cantități reduse de făină de cuarț și mangal (agent reducător). Sulful împreună cu agentul reducător și sarea de sodiu dau o polisulfură de sodiu care se combină cu silicatul de aluminiu. Amestecul obținut se oxidează în timpul răcirii sale dînd ultramarinul.

3.3.8.3. Albastrul de cobalt

Albastrul de cobalt este un spinel (produs rezultat din reacția oxizilor metalelor bivalente cu oxizii amfoteri ai metalelor tri și tetravalente) și anume un aluminat de cobalt $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ obținut prin calcinarea la 1 100—1 200° a amestecului de oxizi, hidrați sau sulfați de aluminiu și de cobalt.

Este un pigment cu rezistență foarte bună la lumină, căldură, acizi și alcali chiar concentrați. Se folosește în vopselele de pictură și cerneluri poligrafice [1, 2, 22].

3.3.9. Pigmenți verzi

3.3.9.1. Oxidul verde de crom

Este un pigment cu compoziția Cr_2O_3 , cu o mare rezistență la lumină, intemperii, produse chimice și temperatură. Se fabrică prin reducerea la 800—900°C a bicromatului de sodiu cu sulf, sulfhidrați, cărbune, melasă etc. [22].

Se utilizează în vopsele emulsionate, în grunduri și emailuri alchidice, în compoziția pastelor abrazive.

3.3.9.2. Verde de hidroxid de crom

Acest pigment denumit și verdele lui Guignet sau verdele smarald cu compoziția $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se obține prin calcinarea la 600°C a bicromatului de potasiu în prezența acidului boric. Are o nuanță mai vie decît oxidul verde de crom dar este mai puțin rezistent la temperatură și este folosit în vopselele pentru pictură și în vopselele emulsionate [22].

3.3.9.3. Verdele de crom

Verdele de crom este un amestec în diferite proporții de galben de crom și albastru de fier obținut prin precipitarea gallenului de crom peste o pastă de albastru de fier dizolvată cu puțin acid oxalic și amestecată cu o cantitate de barită.

Pigmentul verde obținut prin această coprecipitare este mai omogen și mai acoperitor decât cel obținut prin amestecul aceluiași cantități de galben de crom și albastru de fier. El nu prezintă separări ale pigmentului galben de cel albastru la vopsire sau depozitarea vopselelor respective [22].

3.3.9.4. Verdele de zinc

Se obține prin același procedeu ca mai sus din galben de zinc și albastru de fier și se folosește în grunduri și vopsele de pictură [22].

3.3.10. Pigmenți negri

Principalul pigment negru existent este negrul de fum a cărui producție trece de 4 mil. t/an în întreaga lume, dar din care numai circa 5% se folosesc pentru producerea vopselelor, și a cernelurilor poligrafice.

În afară de aceasta se mai folosesc oxidul de negru de fier, grafitul (carbon cristalin cu structură lamelară utilizat în produse anticorozive datorită inerției sale chimice), negrul de stibiu (sulfură de stibiu Sb_2S_3 folosită mai ales în vopsele pentru camuflaj având o puternică reflexie și putere de acoperire în domeniul razelor infraroșii), negru de fum vegetal (obținut prin calcinarea în vase închise a cozilor de struguri, simburilor de fructe, lemn cinesc), negru de fum animal (obținut prin calcinarea în vase închise a deșeurilor de fildeș, a oaselor).

Negrul de fum este un pigment conținând între 84 și 99% carbon, restul fiind produse volatile organice (CO , CO_2 și H_2) și umiditate, cu particole extrem de mici din domeniul coloidal.

Se obține prin arderea completă a unor substanțe organice (gaz natural, gudroane, uleiuri minerale etc.) sau prin descompunerea lor termică.

Metodele cele mai cunoscute sînt:

- metoda flăcării care dă negrul de fum de lampă (dimensiuni ale particulelor 0,05—0,1 μm);

- metoda canalelor care dă un produs cu dimensiuni ale particulelor de 0,005—0,025 μm utilizat la producerea cernelurilor poligrafice și a vopselelor;

- metoda furnalelor care dă produse cu dimensiuni ale particulelor de 0,010—0,080 μm ;

- metoda descompunerii termice;

- metoda descompunerii hidrocarburilor în arc electric etc.

Uneori după fabricare negrul de fum este posttrat termic, oxidativ sau termic și oxidativ pentru modificarea unora din proprietățile sale (mai ales acele de curgere a pastelor în lianți).

Tipurile de negru de fum sînt caracterizate prin dimensiunile particulelor, prin structura lor și proprietățile chimice ale suprafeței sale (suprafață activă, substanțe volatile, pH).

Cu cît diametrul particulelor primare scade cu atît crește gradul de negru al produsului și puterea de colorare (care prezintă însă un maxim în jurul a 0,025 μm).

O caracteristică a negrului de fum este tendința lui de a forma agregate sub forma unor lanțuri sau ciorchini. Cu cît aceste agregate sînt mai mari

(high structure) cu atât negrul de fum se dispersează mai ușor și dă viscozități mai ridicate ale pastelor. La dispersare trebuie dată o deosebită atenție deoarece aceste agregate au tendință să refacă aglomeratele la puțin timp după dispersare dacă dispersarea nu este făcută bine sau dacă diluarea pastelor se face necorespunzător [1, 2, 15, 22].

pH-ul negrului de fum variază între 3 și 8,5 iar conținutul în substanțe volatile este foarte important și variază depinzând de tehnologia de fabricație. Cu cât procentul de substanțe volatile este mai ridicat dispersarea se face mai ușor și se obțin proprietăți de curgere mai bune.

Nuanța albastrui sau brună a peliculelor este legată atât de natura negrului de fum cât și de modul de dispersare în liant.

3.4. PIGMENȚI METALICI

3.4.1. Pulberea de zinc

Zincul pulbere sau zincul praf este utilizat în ultimii ani într-o serie întreagă de grunduri anticorozive. El conține peste 95% zinc metalic, restul fiind oxid de zinc și impurități metalice și are o greutate specifică de 7. Oxidul de zinc este rezultatul oxidării superficiale ale granulei de zinc și el împiedică oxidarea lui în continuare și totodată mărește capacitatea lui de dispersare în lianți organici [1, 2, 6, 22].

Se folosesc două tipuri de zinc pulbere având compoziții asemănătoare însă granulații diferite, unul ultrafin cu granule sferice având 2–3 μm diametru și altul fin cu granule având un diametru de 10–15 μm .

Zincul pulbere se folosește cu precădere în lianți neutri (grupele carboxilice îl atacă dând hidrogen liber periculos) ca de exemplu: rășini vinilice, polisilicați de etil, silicat de potasiu, rășini epoxidice, alchidice uretanizate etc.

Grundurile cu zinc se aplică bine pe suprafețele sablate și datorită conținutului lor ridicat în pigment pelicula obținută conține peste 80% zinc fiind un substituent superior al galvanizării.

Ele se folosesc mult în construcțiile navale, în industria chimică și oriunde există medii agresive.

3.4.2. Aluminii pulbere și pastă

Aluminiul este un pigment metalic cu structură lamelară obținut fie prin măcinarea aluminiului în mori cu bile în gaz inert sau într-un mediu de solvent (de obicei white spirit, white spirit amestecat cu solvent nafta, sau acetat de butil) sau prin metoda cea mai veche de ciocănire a foliilor de aluminiu [1, 2, 6, 22].

În toate cazurile la măcinare se introduce 2–3% acid stearic care împiedică ridicarea temperaturii acționând ca un lubrefiant și împiedică și oxidarea aluminiului.

Există două tipuri principale de aluminiu pulbere (respectiv pastă) și anume produsul pelculant (leafing sau care plutește sau cu luciu oglindă), și nepelculant (non leafing). Produsul pelculant migrează la suprafața peliculei în timpul formării acesteia datorită fenomenelor de tensiune superficială accentuate de prezența acidului stearic.

Se obține astfel o suprafață cu un luciu puternic, luciu oglindă. Această suprafață reflectă peste 70% din razele spectrului vizibil și peste 90% din razele infraroșii ceea ce explică utilizarea aluminiului în vopselele pentru rezervoarele de lichide inflamabile (benzină, solvenți) la care trebuie evitată la maxim încălzirea metalului din care sînt făcute și a lichidului de interior.

Din contră, aluminiul non leafing cade la partea inferioară a peliculei și dă efectul denumit metalizat.

Pigmentul este vizibil prin transparență prin pelicula de lac care îl acoperă.

În vopselele metalizate este important ca aluminiul non leafing ales să se depună cît mai uniform la fund astfel, încît lamelele să nu se așeze decît perfect orizontal în același plan și nu în planuri diferite.

Aluminiul pulbere are dimensiuni ale particulelor între 5 și 100 micrometri, raportul dintre grosimea și lungimea lamelei fiind în jurul a 1 : 100 pînă la 1 : 125. Dacă se depune cu ajutorul unei pipete pigmentul dispersat în ciclohexanol pe apă și se netezește cu o riglă parafinată se poate obține un strat monolamelar. În funcție de finețea pigmentului cu un gram se pot acoperi 7000—33000 cm².

Capacitatea de peliculare se determină prin imersarea unei lame de oțel într-o dispersie de pigment făcută într-un liant neutru. Cu cît capacitatea peliculantă e mai mare cu atît lama de oțel este acoperită mai complet.

Aluminiul este utilizat în vopsele pentru metal (fiind foarte rezistent la intemperii) care trebuiesc însă aplicate peste un grund anticoroziv (cu miniu, cu zinc, cromat de zinc, grund reactiv). Mai este utilizat în vopselele siliconice rezistente la temperatură, de 500—600°C, vopselele metalizate (în special pentru autoturisme), vopsele imitație lovitură de ciocan.

Aluminiul poate fi folosit fie sub formă de pulbere cînd trebuie dată mare atenție la manipulare pentru a evita exploziile, fie sub formă de pastă cu un conținut de 65% aluminiu în solvent (white spirit sau acetat de butil). Astăzi utilizarea ca pulbere a dispărut aproape complet.

3.4.3. Bronzuri

Sînt aliaje de cupru și zinc (5—30% zinc) care se fabrică la fel ca aluminiul pulbere și se utilizează în aceleași scopuri. Ele se livrează în diferite grade de finețe și de nuanțe ca pulbere sau ca pastă (85% bronz și 15% solvent alifatic) în calități peliculante și nepeliculante. Există și paste în ftalat de octil pentru colorarea maselor plastice [1, 2, 6, 22].

Se utilizează mai ales în cerneluri poligrafice și în vopsele decorative.

Solvenții și rășinile folosite la prepararea lor trebuie să fie lipsiți de sulf și apă. Pentru creșterea durabilității nuanțelor (care merg de la galben deschis prin galben auriu la galben roșcat) vopsirea se acoperă cu un strat în color de lac conținînd și un agent absorbant de raze ultraviolete.

3.4.4. Alți pigmenți metalici

Se mai folosesc în scopuri anticorozive pulberi de plumb și de oțel inoxidabil. Pulberea de plumb are granule lamelare sau sferice avînd dimensiuni sub 1 μm. Efectul lui anticoroziv este dat de săpunurile de plumb care se formează în peliculă.



Pulberea de oțeluri inoxidabile (CrNi, CrNiMo sau CrNiMoSi) conțin în general 18% Cr și 8–11% Ni au început a fi utilizate în grundurile pentru șantierul naval cu bune rezultate [22].

3.5. PIGMENȚI ANTICOROZIVI

3.5.1. Protecția anticorozivă

Coroziunea considerată în sensul ei cel mai larg posibil cuprinde fenomenele naturale care provoacă distrugerea tuturor materialelor solide existente și ea înglobează atât fenomene de natură chimică cât și cele de natură fizică, fizico-chimică, biologică care depind mai ales de materialele propriu-zise și de mediul ambiant. Pierderile materiale provocate de coroziune sînt extrem de importante, se apreciază de exemplu ca peste 40% din producția mondială de oțel este utilizată anual pentru compensarea pierderilor provocate de coroziune [22].

Anticoroziunea sau protecția împotriva coroziunii cuprinde toate mijloacele puse în mișcare pentru a lupta împotriva coroziunii. Utilizarea materialelor speciale de protecție și a materialelor speciale de construcție reprezintă aproape totalitatea acestor măsuri deoarece foarte rar se poate acționa direct asupra mediului ambiant care provoacă procesul de coroziune.

Astăzi există numeroase metode de protecție împotriva coroziunii, cea mai curentă fiind utilizarea lacurilor și vopselelor.

Circa 80–90% din suprafețele metalice expuse coroziunii sînt protejate cu lacuri și vopsele care reprezintă soluții de protecție ușor de aplicat, eficiente, economice, dînd în plus și posibilități de înfrumusețare și decorare.

Acoperirile cu vopsele cuprind de obicei mai multe straturi cu compoziții diferite, primul fiind de obicei un grund conținînd pigmenți anticorozivi care își exercită acțiunea prin diferite căi care vor fi indicate la fiecare pigment în parte.

Cel mai vechi pigment anticorrosiv utilizat este miniul de plumb, care astăzi este concurat puternic de cromati (ca de exemplu cromati de zinc, cromatul de bariu, de Sr, silicocromatul bazic de plumb descriși la un loc cu ceilalți cromati), alți derivați de plumb, fosfați, borați, molibdați și unii pigmenți metalici.

3.5.2. Miniu de plumb

Miniul de plumb cu formula generală Pb_3O_4 poate fi considerat un plumbat de plumb Pb_2PbO_4 respectiv $PbO_2 \cdot 2PbO$ și conține deci atât plumb bivalent cât și plumb tetravalent [1, 2, 17, 22].

El se fabrică prin oxidarea plumbului în două treptate (Pb metalic $\rightarrow$ masicot (PbO) și apoi masicot $\rightarrow$ miniu). El se fabrică la noi în țară la Combinatul Chimic Metalurgic Baia Mare. El are o greutate specifică de 8,8–9,0 un indice de absorbție de ulei de 5–15% și un pH de 8,5–10.

Există în mod curent trei tipuri de miniu de plumb:

- miniul de plumb HD (fin dispersat) avînd 33,5–34% PbO_2 și granule cu dimensiuni între 0,5–5 μm ;
- miniul de plumb cu conținut ridicat în plumbat de plumb (sau non setting) avînd 32–33% PbO_2 și o granulație cuprinsă între 1–30 μm (predominant 5–10 μm);

— miniul de plumb obișnuit avind circa 28% PbO_2 și o granulație cuprinsă între 1–50 μm (predominant 10–20 μm).

Acțiunea anticorozivă a miniului de plumb se bazează în principal pe:

— proprietatea lui de a forma săpunuri stabile de plumb cu lianții grași (uleiuri, rășini alchidice) care sau peliculei impermeabilitate superioară și rezistență la intemperii, datorită structurilor împilite rezultind din suprapunerea unor cristali supli cu aspect fibros care dau atit aderența la suport cît și flexibilitatea necesară pentru a putea urma deformările metalului vopsit fără a se rupe;

— proprietatea lui de a opri fenomenele electrochimice care produc ruginirea datorită proprietăților sale de pigment alcalin și oxidant. Această capacitate de pasivare este mărită de compușii organo-plumbiferi formați cu lianții grași.

Din numeroasele studii făcute rezultă că miniul de plumb neutralizează și produsele acide de descompunere care apar în peliculă în cursul îmbătrînirii (acid formic, propionic, hidroxiacetic) etc.

Miniul de plumb cu toată toxicitatea sa deosebit de mare este și astăzi folosit pe scară mare și multe din monumentele de arhitectură metalică sînt protejate cu grunduri de miniu cu ulei (poduri, turnul Eiffel etc.).

3.5.3. Alți pigmenți anticorozivi cu conținut de plumb

— Cianamida de plumb Pb CN_2 are un conținut de plumb mai redus decît miniul (84–85% față de 91%) și o culoare mai deschisă, o greutate specifică de 6,8 deci mai scăzută, o tendință mai mică de saponificare cu aciditatea din lianți.

— Sulfatul bazic de plumb $\text{PbSO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ de culoare albă.

— Albul de plumb sau ceruza care este un carbonat bazic de plumb și care din punct de vedere calitativ dă un maxim de rezistență la coroziune dar are și o toxicitate maximă fiind astăzi aproape părăsit.

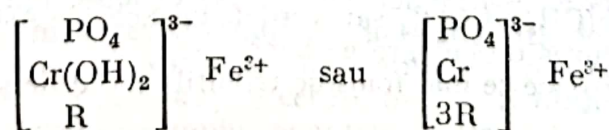
— Plumbatul de calciu Ca_2PbO_4 și suboxidul de plumb Pb_2O au o capacitate anticorozivă scăzută.

Acțiunea anticorozivă a tuturor acestor pigmenți se bazează pe aceleași principii ca și a miniului de plumb [1, 2, 6, 22].

3.5.4. Fosfați anticorozivi

În ultimii ani a început să se folosească ca pigmenți anticorozivi fosfatul de zinc $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; de crom $\text{CrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ în care $n = 3 - 6$; de mangan $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; de bariu $\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_3$; de fier și amoniu $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)$ și de plumb $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

Acțiunea anticorozivă a acestora se bazează pe formarea cu metalul și amoniul din liant (notat cu R) a unor complecși aferenți și cu acțiune inhibitoare ca de exemplu:



Compuși asemănători dau și ceilalți fosfați. Ei se folosesc în primul rând în grundurile reactive într-un component și în grundurile anticorozive albe [1, 18, 22].

La noi în țară se produc la Întreprinderea Sinteza — Oradea fosfat de zinc, fosfat de crom și fosfat de fier și amoniu.

3.5.5. Alți pigmenți anticorozivi

— Metaboratul de bariu $BaB_2O_4 \cdot H_2O$ care are și efecte fungicide și ignifuge.

— Molibdații de Zn, Ca, Sr de culoare deschisă și toxicitate scăzută ar putea avea o utilizare crescândă în viitor.

— Feritele de Zn și $Ca(FeO \cdot ZnO)$ și $FeO \cdot CaO$ sînt pigmenți anticorozivi netoxici moderni care dau rezultate bune în amestec cu pigmenți obișnuiți cu bioxidul de titan și oxidul roșu de fier [18, 23, 24, 25, 26, 13, 34, 33].

3.5.6. Compararea eficacității pigmenților anticorozivi

O comparare a eficacității pigmenților anticorozivi este greu de făcut. În mod sigur se poate afirma că diferenții pigmenți anticorozivi, au comportări diferite în lianți diferiți și în medii de exploatare diferite.

Astfel miniul de plumb este de departe cel mai eficace pigment anticoroziv în grundurile pe bază de ulei de în sau din alte uleiuri vegetale, cromatul de zinc anticoroziv în grundurile alchidice, tetraoxicromatul de zinc în grundul reactiv.

În afară de acești trei pigmenți anticorozivi de vîrf există o a doua categorie de pigmenți cu eficiență anticorozivă mai scăzută dar care se folosesc în lianți foarte dificili, (de exemplu cromatii de bariu, stronțiu sau silicocromatul bazic de plumb în grundurile solubile în apă). Mai există o serie de pigmenți anticorozivi noi (fosfații, feritele etc.) a căror utilizare nu este încă suficient studiată și unde pot apărea în viitor rezultate surprinzătoare mai ales cînd sînt folosiți în amestec în pigmenți sau materiale de umplură neanticorozive.

Și unii pigmenți metalici (mai ales zincul) sînt utilizați în mari cantități în grunduri anticorozive.

3.6. PIGMENȚI SPECIALI

3.6.1. Pigmenți antivegetativi

Pentru protejarea fundului navelor contra depunerii vegetației și moluștelor se folosesc vopsele în care se înglobează substanțe toxice pentru acestea.

Dintre acestea, multe au caracter pronunțat de pigment ca de exemplu oxidul cupros de culoare roșie, verde de Schweinfurt sau de Paris cu compoziția $3CuAs_2O_3 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ sau verdele lui Scheele AsO_3CuH de culoare verde, oxidul mercurios de culoare galbenă.

Ca substanțe toxice se mai folosesc tributul oxidul de staniu și substanțe organofosforice.

3.6.2. Pigmenți termoindicatori

Sînt pigmenți care la o anumită temperatură își schimbă nuanța în mod definitiv sau în unele cazuri reversibil.

Sînt folosiți pentru sesizarea depășirii unei anumite temperaturi în locurile în care această depășire poate conduce la accidente (de exemplu în instalații electrice).

Există pigmenți termoindicatori pentru temperaturi începînd de la 60 pînă la 300°C. Ei sînt de obicei săruri de mercur, crom, cupru, stibiu, fier care la temperatura respectivă pierd apa de cristalizare sau își schimbă compoziția și trec într-un alt produs de o altă nuanță.

3.6.3. Pigmenți sidefați

În locul sidefului din scoici sau a guaninei extrase din solzii de pește se pot utiliza săruri de plumb și bismut ca de exemplu fosfatul și tiosulfatul de plumb sub formă lamelară care datorită acestei forme specifice se depun în peliculă sub formă de straturi continui cu efect de sidef [6].

3.6.4. Pigmenți luminescenți

Pigmenții luminescenți pot fi fluorescenți sau fosforescenți.

Pigmenții fluorescenți emit radiațiile de lumină absorbită în aceeași lungime de undă sau în una mai mare, astfel încît ei transformă o parte din razele ultraviolete în raze vizibile.

Cei mai cunoscuți pigmenți fluorescenți de zi (la care emiterea de raze încetează odată cu încetarea iluminării lor) sînt de fapt coloranți fluorescenți (rodamină, auramină etc.) înglobați într-o granulă de rășină sintetică amino formaldehidică. De aceea, la dispersarea lor trebuie dată o mare atenție pentru a nu sparge aceste granule. Rezistența la lumină a acestor pigmenți este scăzută, ei au o durabilitate de 1—3 luni.

Pigmenții fosforescenți sînt sulfuri de zinc sau de cadmiu activate cu urme de metale (ca Pb, Cu, Mn). Acești pigmenți după terminarea iluminării emit lumină încă 1—24 ore.

Există și pigmenți fosforescenți excitați cu tritium a căror utilizare este interzisă în multe țări ale lumii [6].

3.7. PIGMENȚI ORGANICI

3.7.1. Generalități

Pigmenții organici sînt produse organice insolubile în solvenți și lianți cuprînzînd diferite grupe cromofore și care cuprînd o gamă foarte largă de nuanțe fiind folosiți îndeosebi în cernelurile poligrafice, în emailurile pentru mijloace de transport (mai ales automobile), mașini și utilaje, aparatură electrocasnică pentru care marea varietate de nuanțe este o necesitate.

Cea mai mare parte din nuanțele cerute nu pot fi obținute cu ajutorul pigmenților anorganici ca de exemplu: nuanțele de roșu, de albastru, galben.



Astăzi aproape nu se mai folosesc pigmenți organici naturali ca de exemplu: carminul, purpura, sepia de origine animală sau indigoul de origine vegetală.

Pigmenții organici sînt pigmenți insolubili din cauza structurii lor chimice sau insolubilizați (de exemplu: săruri de Ca, Ba, Fe, Zn, Mn, Ni ale coloranților acizi, săruri insolubile ale coloranților bazici).

Principalele clase de pigmenți sînt: pigmenții azoici (mono sau diazoici), pigmenții policiclici (de exemplu: de ftalocianină, de oxazină, chinacridonă, perilenă, perinonă etc.), pigmenții de difenil și trifenilmetan, de antrachinonă.

Primii pigmenți organici importanți au fost cei azoici, dar curînd necesitatea creșterii rezistenței la lumină și intemperii și a numărului de nuanțe a condus la realizarea pigmenților policiclici mai moderni, pigmenților de cadă precum și a pigmenților azoici de condensare cu structură mai complicată.

Există o clasificare și codificare a pigmenților recunoscută internațional și publicată în Colour Index (35).

Prima literă descrie categoria generală (de exemplu: P = pigment, A = colorant acid, N = pigment natural, V = pigment de cuvă etc.) a doua literă reprezintă culoarea (B = albastru, Bk = negru, Bw = maro, G = verde, O = oranj, V = violet, R = roșu, W = alb, Y = galben). Aceste două litere sînt urmate de 1, 2, 3 cifre care identifică pigmentul și de un număr de cifre în paranteză care indică clasa chimică (de exemplu: 11 000 — 19 999 monoazoic, 20 000 — 29 999 diazoic, 46 000 — 46 999 acridină, 73 000 — 73 999 indigoid 74 000 — 74 999 ftalocianină etc.).

De exemplu: PY 12 (21 090) este un pigment galben diazoic derivat din diclorbenzidină și acetoacetanilidă iar PB 15 (74 160) este un pigment albastru de ftalocianină [1].

3.7.2. Pigmenți azoici [1, 2, 3, 6, 10, 14, 37, 38, 39]

Pigmenții azoici se obțin prin reacții de diazotare și cuplare astfel:



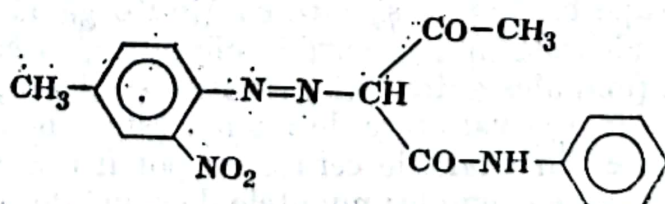
R poate fi un radical aril, heteroaril sau

$$\begin{array}{c} \text{—C—C=C—} \\ \parallel \quad | \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{OH} \end{array}$$

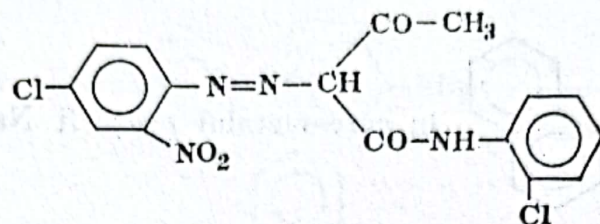
Componenta de cuplare poate fi spre exemplu un derivat de acetoacetanilidă, de pirazon sau de 2 hidroxinaftalină.

Există pigmenți azoici cu două grupe —N=N— numiți pigmenți diazoici. Astfel dintre pigmenții azoici galbeni pot fi citați:

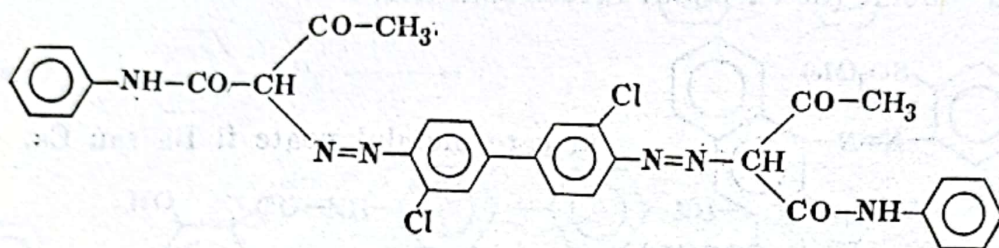
Pigment yellow 1 simbolizat PY — 1 (11 680) — din *m*-nitroparatoluidină și acetoacetanilidă (de exemplu: Hansagelb G).



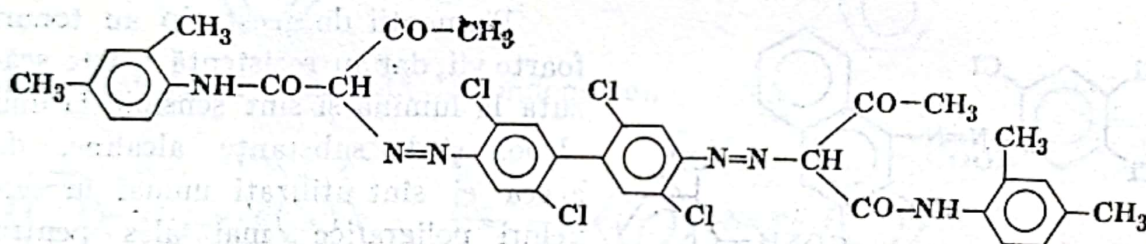
Pigment yellow 3—PY—3 (11710) din 4 clor 2 nitranilină cu acetoaccloranilidă (de exemplu: Hansagelb 10 G).



Pigment yellow 12—PY12 (21090) din 3,3' diclorbenzidină cu acetoacetanilidă (de exemplu: Benzidingelb GS).



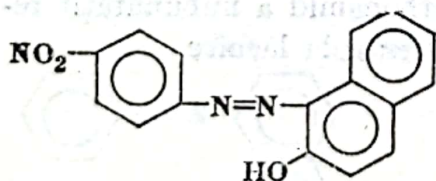
Pigment yellow 16—PY16 (21127) din 2,4 dicloranilină cu Naftol AS-G de exemplu: Permanentgelb (NCG).



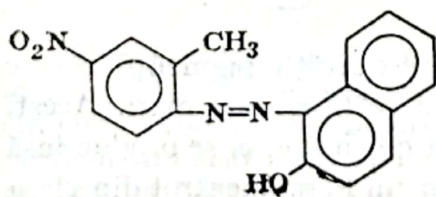
În afară de pigmenții galbeni azoici clasici din care unii au fost citați mai sus în ultimii ani s-a încercat îmbunătățirea calității lor atât prin optimizarea mărimii particulelor, prin utilizarea unor adaosuri tensioactive cât și prin modificarea structurii lor (de exemplu: introducerea unei grupe $-NO_2$ în componenta de diazotare, a unei grupe metoxi în restul de anilidă).

Dintre pigmenții azoici roșii se pot cita:

Pigment red 1—PR1 (12070) — roșu para din β naftol și *p*-nitranilină.

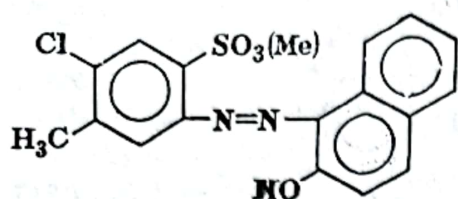


Unul din cei mai vechi pigmenți organici cunoscuți.



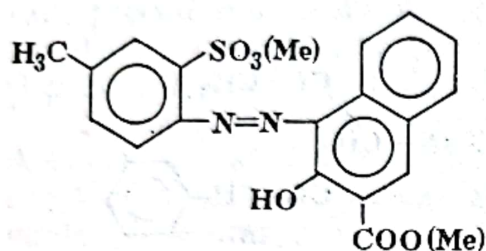
Pigment red 3—PR 3 (12120) — roșu de toluidină din β naftol și 3-nitro-4-aminotoluen (de exemplu: Hansascharlach RN, roșu ecarlat RN).

Pigment red 53—PR53 (15585) — din β naftol și acid-2-clor-5-aminotoluen-4sulfonic (de exemplu: Rouge pour lacque C):



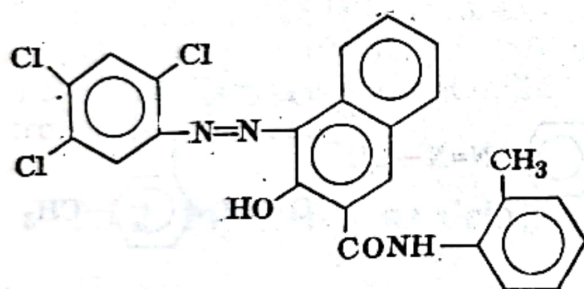
în care metalul poate fi Na, Ba, Ca.

Pigment red 57-PR57 (15850) din acid β oxinaftolic (BON) și acid 4 aminotoluen-3 sulfonic (de exemplu: Litholrubin BK)



în care metalul poate fi Ba sau Ca.

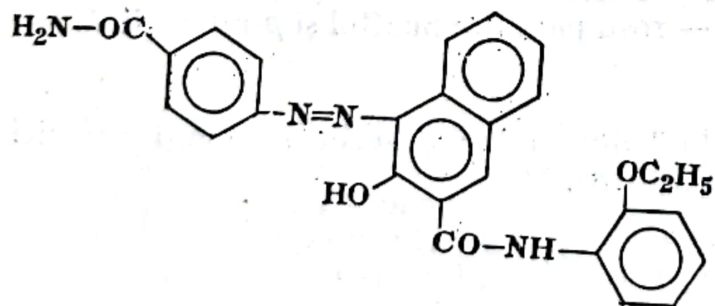
Pigment red 112 (PR 112) (12370) (de exemplu: Permanent rot FGR.



Pigmenții de acest tip au tonuri foarte vii, dar au rezistență foarte scăzută la lumină și sunt sensibili la unii alcooli și la substanțe alcaline, de aceea ei sunt utilizați numai în cerneuri poligrafice mai ales pentru nuanțare.

În domeniul pigmentilor roșii se caută îmbunătățirea rezistenței la solvenți, sîngerare și recristalizare precum și a rezistenței la lumină.

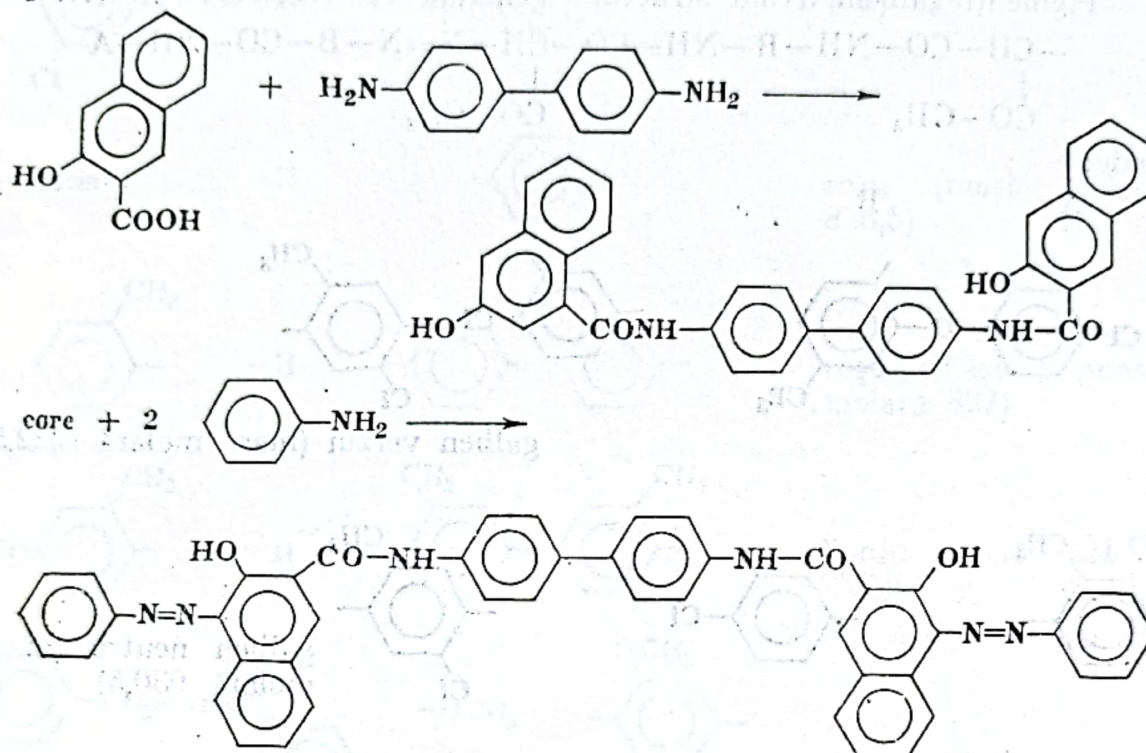
Așa de exemplu: Pigment red 170—PR170 (12475) (de exemplu: Novopermrot F 3 RK 70)



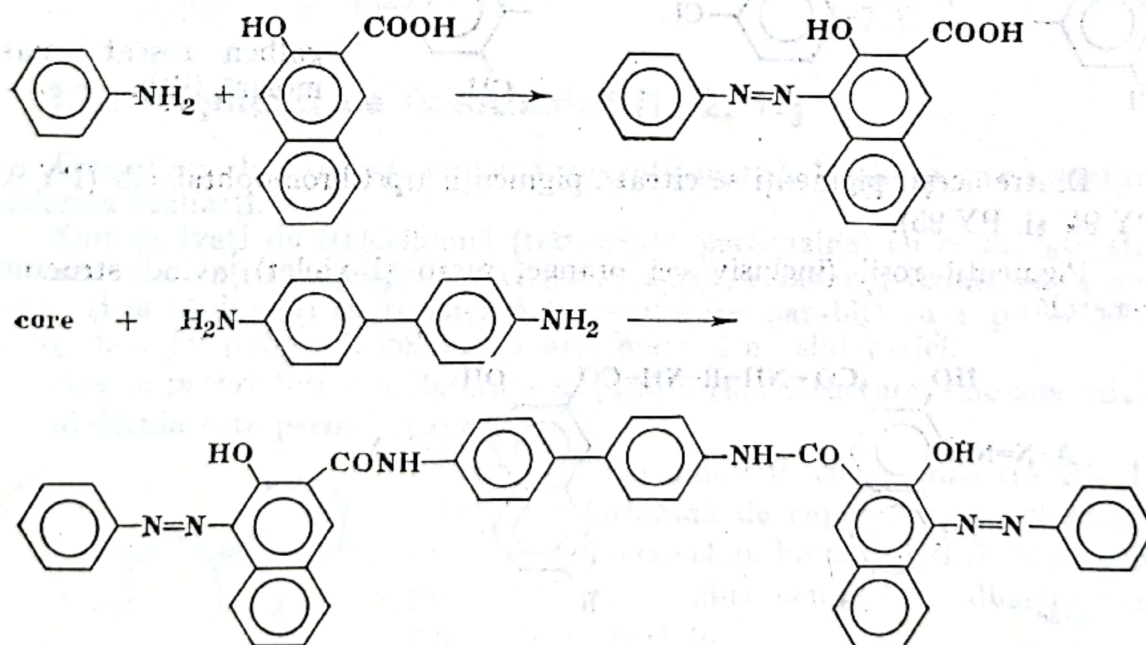
la care introducerea grupei carbonamid a îmbunătățit rezistența la lăcuire.

O nouă metodă care conduce la ameliorarea calității pigmentilor este aceea de realizarea unor produse cu molecule din ce în ce mai mari. Acești pigmenți nu pot fi fabricați prin metoda cuplării obișnuite, ei se produc însă ușor prin metoda condensării. Astfel de exemplu un Permanentrot din clasa

F poate fi fabricat pe aceste două căi: prima cale (condensare urmată de cuplare).



a doua cale (cuplare urmată de condensare).



Prin această metodă a condensării se pot obține pigmenți disazoici cu molecule mari care prin metoda clasică nu ar fi putut fi obținuți deoarece cuplarea produsilor condensați cu masă molară mare se face cu greu și cu randamente scăzute, apărând și numeroși produși secundari care impurifică nuanța de bază a pigmentului.

Exemple de astfel de pigmenți:

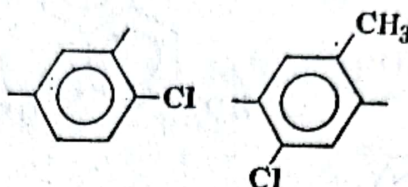
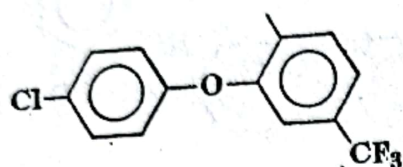
Pigmenți galbeni avind structura generală $A-NH-CO-B-N=N-$
 $-CH-CO-NH-R-NH-CO-CH-N=N-B-CO-NH-A$
 $\begin{array}{c} | \\ CO-CH_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ CO-CH_3 \end{array}$

unde:

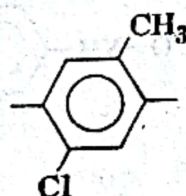
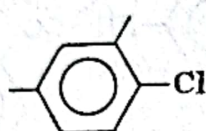
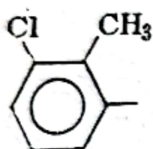
A

B

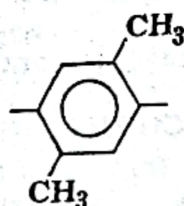
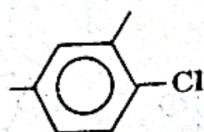
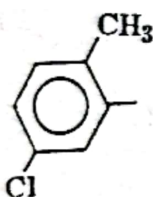
R



galben verzui (masă molară 1222,5)



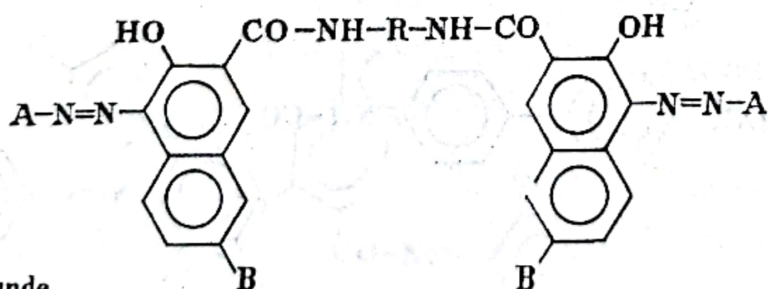
galben neutru (masă molară 930,5)



galben roșcat (masă molară 910).

Dintre acești pigmenți se citează pigmenții tip Chromophthalgelb (PY 93, PY 94 și PY 95).

Pigmenții roșii (inclusiv cei orange, maro și violet) avind structura generală:

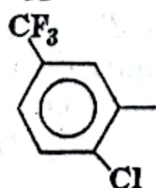


unde

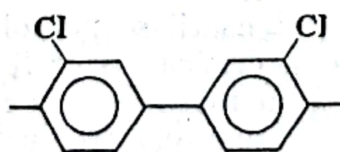
A

B

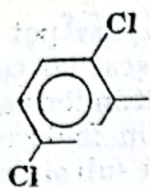
R



-H



orange (masă molară 904)



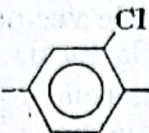
-H



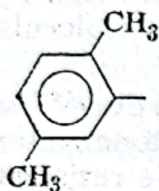
ecarlat (masă molară 792)

idem

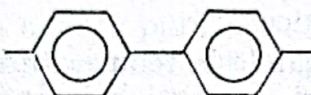
-H



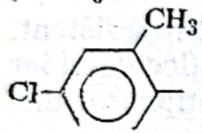
roșu (masă molară 826,5)



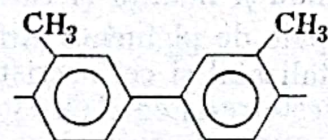
-H



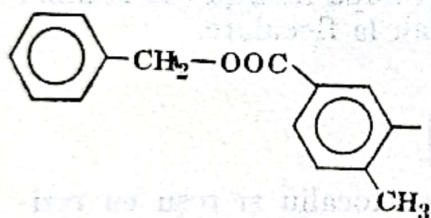
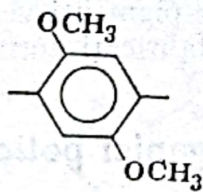
roșu albastrui (masă molară 827)



-H



bordo (masă molară 855).

-OCH₃

violet (masă molară 1070).

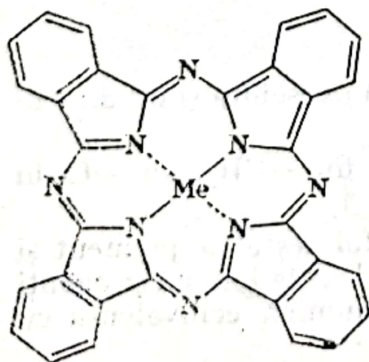
3.7.3. Pigmenți de ftalocianină [1, 2, 16]

Este prima clasă de pigmenți cu rezistență mare la lumină și cu o structură neclasică realizați.

Sînt derivați de ftalocianină (tetrabenzo porfirazină) cu culori albastre și verzi rezistenți la agenți chimici (acizi, alcali, substanțe reducătoare, solvenți) și la căldură și cu rezistență la lumină comparabilă cu a pigmenților anorganici. Au putere de colorare foarte mare și nu sînt toxici.

Aceste proprietăți sînt datorate în primul rînd structurii sale simetrice.

Molécula este perfect plană:



Se cunosc ftalocianină de cupru albastră PB 15 (74160), ftalocianină de cupru complet clorurată PG7 (74260) și cea cloro-bromurată PG 36 (74625) precum și ftalocianina nemetalică albastră verzui — PB 16 (74100).

Fabricarea lor pornește de la anhidrida ftalică și uree în prezența Cu sau Cu₂Cl₂ sau de la ftalodinitrilul produs direct din anhidridă ftalică și amoniac.

Un mare număr de molecule de produs formează cristalite care pot fi aranjate în două forme (α sau β). Formele α au nuanțe albastre roșcat iar cele β albastru verzui. În forma α împachetarea este mai compactă decât în forma β deoarece atomii unei molecule sînt foarte aproape de spațiile din molecula imediat sub ea pe cînd la forma β un atom de Cu este așezat exact sub și deasupra unui atom de azot din moleculele vecine. Unghiul de înclinare ale axei pachetului de molecule este de $26^\circ 5'$ la forma α și $44^\circ 8'$ la forma β .

În fabricație se obține în mod normal forma β care se transformă prin tratare cu H_2SO_4 concentrat în formă α .

Pigmenții de ftalocianină fabricați atît cei în formă α , β , nemetalici cît și cei clorurați mai pot fi realizați cu diferite rezistențe la solvenți, floculare și cu diferite proprietăți reologice.

Forma cristalină α este instabilă la temperaturi mai ridicate de $94^\circ C$ sau în contact cu solvenți aromatici, solvenți halogenați, esteri, cetone și trece în forma β în general schimbîndu-și nuanța și caracteristicile de rezistență.

Există patru tipuri principale de pigmenți în forma α tipul nerezistent, rezistent la cristalizare, necristalizabil și cel necristalizabil și nefloculabil iar din forma β tipul normal care este rezistent la cristalizare și un tip ușor dispersabil și nefloculabil.

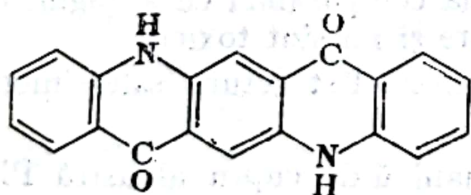
Există cinci tipuri de pigmenți verzi clasificați după nuanță (de la albăstrui la gălbui) care sînt fabricați normali sau stabili la floculare.

3.7.4. Pigmenți organici policiclici

Necesitatea obținerii unor pigmenți galben, portocaliu și roșu cu rezistențe la lumină mai apropiate de cele ale pigmenților albaștri și verzi de ftalocianină a condus la realizarea unor noi clase de pigment.

3.7.4.1. Pigmenții de chinacridonă [1, 2, 6, 11]

Sînt pigmenți roșii spre violet de trans-chinacridonă.



Pigment violet 19-PV 19(46500).

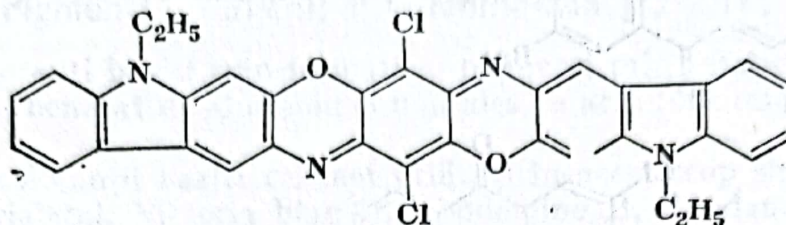
Diferențele de nuanță sînt date de forma cristalină deosebită și de dimensiunea particulelor.

Există variante ale acestor pigmenți care conțin un $-CH_3$ sau $-Cl$ în moleculă (PR 122 și PR 192).

Forma cristalină γ este cea mai stabilă. Se mai folosește ca pigment și forma cristalină β . Acești pigmenți au rezistențe deosebite la lumină și agenți chimici. Sînt singurii pigmenți roșii cu rezistență la lumină echivalentă cu a celor de ftalocianină.

3.7.4.2. Pigmenți de dioxazină

Pigmentul violet 23—PV 23 (51319) este un pigment de dioxazină al carbazolului.

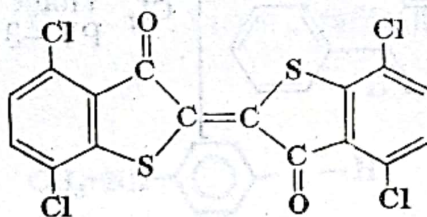


Este un pigment cu nuanță pură și cu o putere de colorare mare și cu o bună rezistență la lumină chiar în tonuri pastelate. Este folosit ca pigment de nuanțare (în emailuri albe și albastre).

3.7.4.3. Pigmenți de tioindigo

Sînt pigmenți roșii pînă la violaceu cu nuanțe foarte pure strălucitoare dar cu rezistențe medii la lumină și solvenți (cu rare excepții).

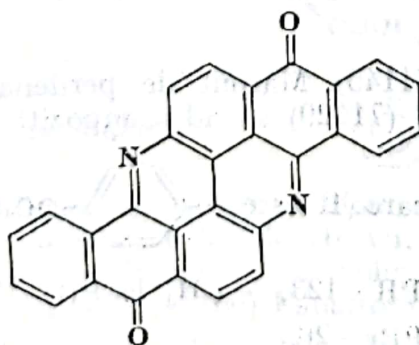
De exemplu: pigmentul roșu — PR 88 (73312) utilizat în emailuri auto.



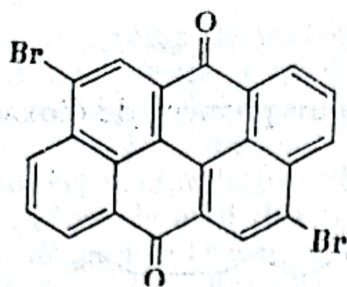
3.7.4.4. Pigmenți de cuvă [1, 2, 6]

Coloranții de cuvă (de cadă) utilizați la vopsirea rezistentă a textilelor nu au fost la început utilizați ca pigmenți din cauza prețului lor ridicat și a puterii de colorare aparent scăzute. De fapt aceasta era datorată formei fizice de prezentare total nepotrivite pentru un pigment. Progresele realizate ca urmare studierii ftalocianinei privind fizica pigmentilor au permis utilizarea unor coloranți de cadă ca pigmenți.

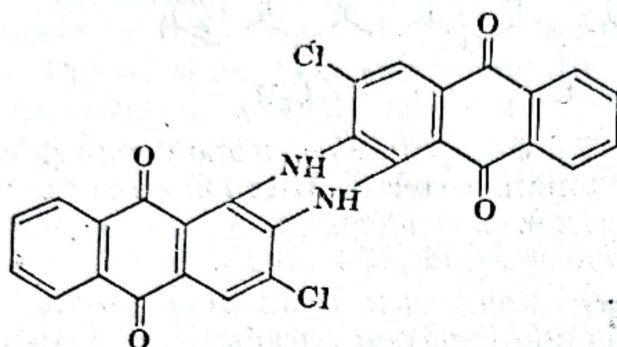
Dintre pigmenții de cadă se utilizează pentru producerea vopselelor și a cernelurilor poligrafice un număr redus ca de exemplu:



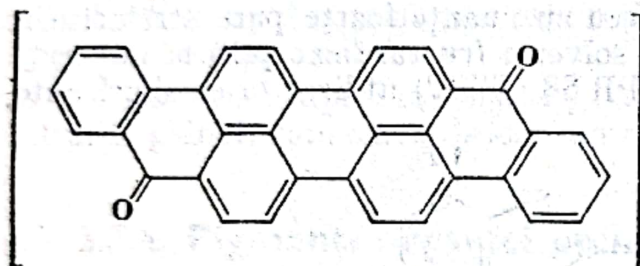
Galben de flavantronă
PY—112 (70600)



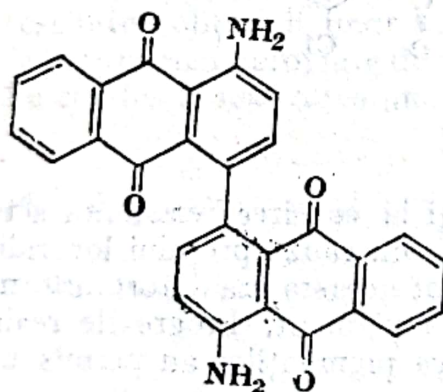
Oranj de Anthanthonă bromat PR-168 (59300)



Albastru roșcat de indantronă PB-60 (69800)



Cl₂ Violet de izoviolantronă PV-31 (60010)

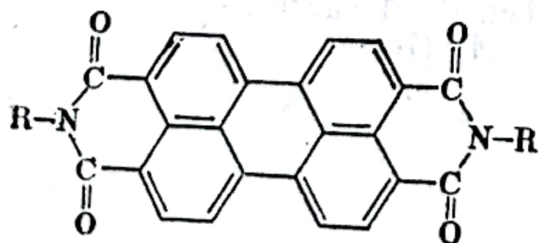


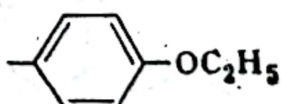
Roșu de antrachinonă PR-177 (65300)

Din pigmentii de cadă fac parte și pigmentii de perilenă care sînt singurii care au fost fabricați direct ca pigment și nu pentru colorarea textilelor și apoi reconcepți ca coloranți.

Dintre aceștia se citează:

Ecarlatul de perilenă PR-123 (71145). Maroul de perilenă PR-179 (71130) și Bordoul de perilenă PB 26 (71129) avînd compoziția chimică:



în care R este 

la PR-123, -CH₃ la PR-179 și -H la PBr-26.

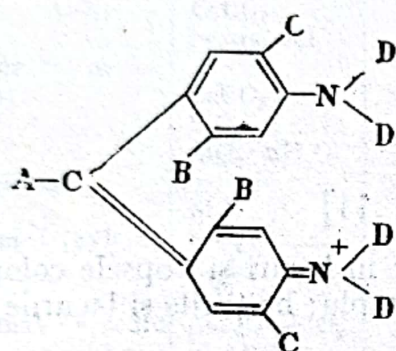
Pigmenții de perilenă au nuanțe deosebit de frumoase, rezistente la lumină foarte bune precum și rezistență la căldură și la agenți reducători (spre deosebire de pigmenții de cadă care se reduc foarte ușor).

3.7.4.5. Pigmenți de difenil și trifenilmetan [1, 2, 6, 11]

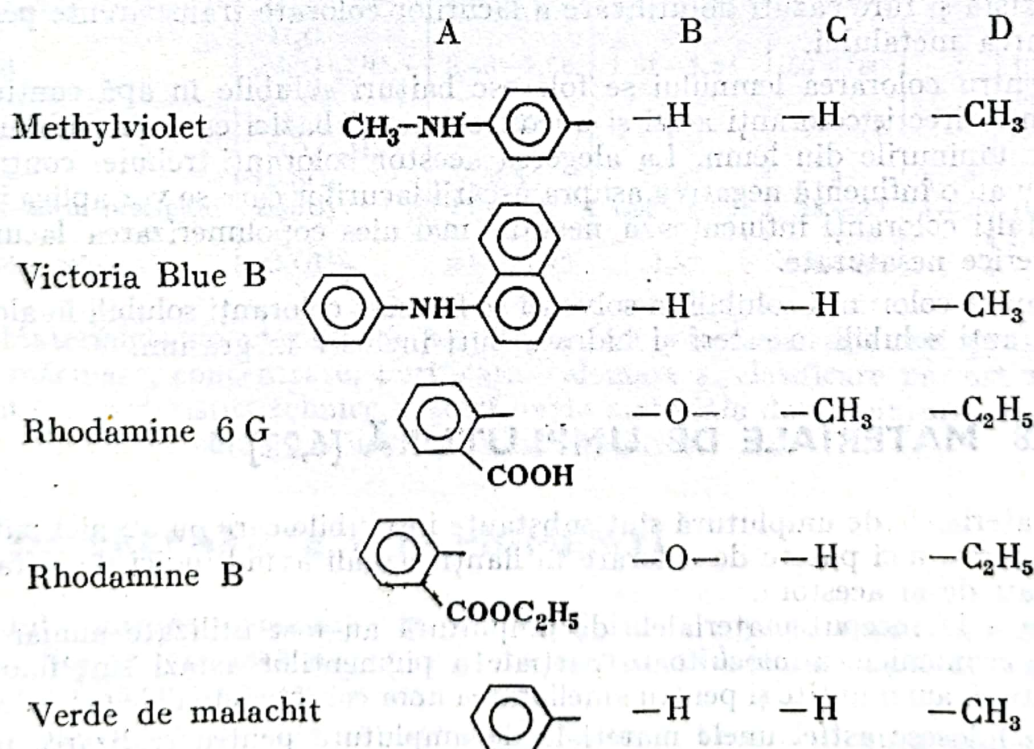
Sînt coloranți bazici transformați în pigmenți prin reacție cu acid tanic, acizi rezinici, benzoat de aluminiu și mai ales cu acid fosfotungstic sau fosfomolibdenic.

Dintre coloranții bazici cei mai utilizați în acest scop sînt:

Methylvioletul, Victoria blue B, Rhodamine B, Rhodamine 6G, Verde de malachit, Auramine O care corespund formulei chimice generale:

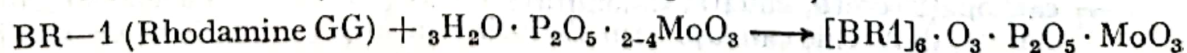


în care radicalii notați sînt:



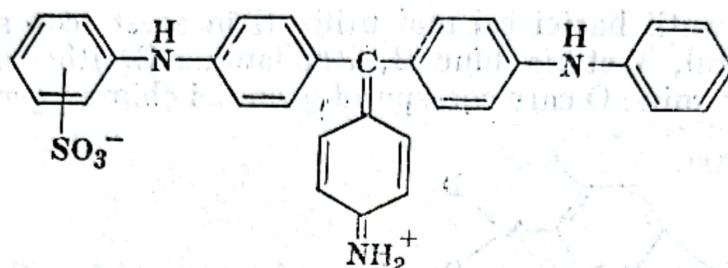
Prin precipitare cu acid fosfomolibdenic sau fosfotungstic se obțin pigmenții tip Fanal cu culori foarte vii, putere mare de colorare, transparenți, utilizați foarte mult în cerneluri poligrafice deși au rezistențe slabe la lumină.

Astfel PR—81 (45160) Fanalrosa B supra se obține din:



Din unii din acești coloranți bazici se obțin și pigmentii fluorescenți. Unul din cei mai vechi coloranți organici este Alkali blue PB—18 și 19 (42750 A) folosit atât ca pigment cât și ca colorant acid sau bazic în funcție de procedeul utilizat la finisarea sa. Este utilizat în special pentru nuanțarea cernelurilor poligrafice negre. Deși rezistența sa la lumină este mai scăzută decât a albastrului de fier sau cel de ftalocianină este cel mai eficient ca pigment de nuanțare.

Este un derivat de trifenilmetan.



3.7.4.6. Coloranți organici [1, 2, 6, 11]

Există câteva cazuri în care se folosesc în lacuri și vopsele coloranți organici solubili în apă sau solvenți ca de exemplu: băițurile și lacurile colorate transparente pentru lemn.

Există și rare cazuri de utilizare a lacurilor colorate transparente pentru vernisarea metalului.

Pentru colorarea lemnului se folosesc băițuri solubile în apă conținând coloranți direcți, coloranți acizi și uneori coloranți bazici care sînt insolubili-zați de taninurile din lemn. La alegerea acestor coloranți trebuie controlat dacă nu au o influență negativă asupra uscării lacurilor care se vor aplica ulterior. Mulți coloranți influențează negativ mai ales copolimerizarea lacurilor poliesterice nesaturate.

Dintre coloranții solubili în solvenți se folosesc coloranți solubili în alcooli și coloranți solubili în esteri și hidrocarburi inclusiv în grăsimi.

3.8. MATERIALE DE UMPLUTURĂ [6,22]

Materialele de umplutură sînt substanțe insolubile care nu au nici putere de acoperire nici putere de colorare în lianții uzuali avînd indici de refracții apropiați de ai acestora.

Dacă la început materialele de umplutură au fost utilizate numai din motive economice ca înlocuitoare parțiale a pigmentilor astăzi sînt folosite după studii amănunțite și pentru ameliorarea unor caracteristici ale peliculelor.

Se folosesc astfel unele materiale de umplutură pentru realizarea unei anumite reologii a vopselei, a unui anumit grad de mat a peliculei, a rezistenței la abraziune și deci a capacității de șlefuire, a rezistenței la abraziune și deci a capacității de șlefuire, a rezistenței la foc și chiar la intemperii a peliculei.

Cele mai utilizate materiale de umplutură sînt:

- carbonați (cretă, calcită, dolomită);
- sulfati (de bariu, calciu);

- silicați, (caolină, ardezie, talc, asbest, mică);
- oxizi și hidroxizi (de siliciu, aluminiu, magneziu).

Există și materiale de umplutură sintetice (carbonat de calciu precipitat, sulfat de bariu precipitat, silice precipitată sau pirogenată (tabelul 3.8).

Tabelul 3.8. Materiale de umplutură [1, 22]

Denumire	Compoziție chimică	Greutate specifică	Indice refracție	Indice ulci	pH	Suprafața specifică (BET)
Cretă	CaCO_3	2,71	1,486—1,65	6—15	9	
Dolomită	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2,75—2,90	1,50—1,68			
Calcită	CaCO_3 hexagonal	2,75	1,48—1,60			
Carbonat de calciu precipitat	CaCC_3	2,65		28	9,4	
Cuarț	SiO_2	2,65	1,547	30	7	
Diatomită	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2—2,3	1,4—1,5	140	6,5	
Silice pirogenată (Aerosil)	SiO_2	2,20	1,45	280		50—390
Silice hidrogel (Syloid)	SiO_2	2,10	1,46	310		270—320
Caolină	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,58	1,56	32		
Silicoaluminat de sodiu (Zeolox)	$9\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2 \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$	2,1	1,51	125	7	
Talc	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,7—2,8	1,54—1,59	40	9	
Asbest	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,48—2,56	1,51—1,54	50—180		fibre sau măcinat
Mică	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,82	1,58	55—75		
Barită	BaSO_4	4,5	1,63	9	6—9	
Sulfat bariu precipitat	BaSO_4	4,3—4,5	1,63—1,65	11—20	4—10	Blanc fixe
Alumină coloidală	$\text{Al}(\text{OH})_3$	2,38—2,42	1,57	40—55		

Materialele de umplutură se produc din minereuri sau roci prelucrate prin măcinare, concentrare, purificare, calcinare și clasificare pe sortimente, nuanțe, caracteristici tehnice. Astăzi unele materiale de umplutură (mai ales acele din silice) sînt adevărate produse sintetice.

3.9. PREPARATE DIN PIGMENȚI

Introducerea pigmentilor în produse finite ca vopsele, emailuri, cerneluri poligrafice se face prin dispersare prin diferite utilaje ca mașini cu valțuri, mori cu bile, mori cu perle etc.

Pigmenții se livrează sub formă de pulbere. Pentru a ușura dispersarea se recurge la micronizarea lor, însă în anumite cazuri (de exemplu: al negrului de fum, albastru de fier și al pigmentilor organici) nici această metodă nu este suficientă.

S-au realizat pentru cazurile dificile preparate de pigmenți (paste, chip-suri, master-batch-uri etc.) care conțin pe lângă pigment un liant care poate fi una sau mai multe rășini sintetice, uleiuri vegetale, plastifianți.

Pastele de pigmenți se fabrică direct din paste apoase de pigmenți așa cum rezultă ele direct de la filtrare prin procedeul denumit flushing. Pastele apoase sînt introduse într-un amestecător orizontal cu două brațe în formă de Z și aici sînt amestecate cu liantul (ulei vegetal fiert sau polimerizat, soluție de rășină sintetică) cu sau fără adaos de substanțe tensioactive. Într-o primă fază cea mai mare parte din apă se separă la suprafața amestecului și este eliminată prin bascularea amestecătorului. În a doua fază se continuă amestecarea ajutîndu-se separarea și eliminarea apei prin încălzirea amestecului la 50—60°C prin trecerea prin mantaua amestecătorului a apei calde și prin aplicarea unui vid moderat în interiorul vasului de amestecare (presiune reziduală 50—200 mm Hg). Se continuă amestecarea la cald sub vacuum și separarea apei pînă la reducerea acesteia la minim (sub 1%). Pastele flușate se fabrică din pigmenții greu dispersabili (albastru de fier, pigmenți organici). Se pot flușa și pigmenții în pulbere prin procedeul de pseudo flushing care constă din umectarea prealabilă a negrului de fum cu apă în prezența de substanțe hidrofilizante și apoi îndepărtarea apei prin flushing normal.

Pastele flushing înlocuiesc operațiile costisitoare de uscare a pigmentului și de dispersare a lui în liant printr-o singură operație. În afară de evidentele avantaje economice se obține și un câștig de putere de colorare și acoperire de circa 10% explicabile prin faptul că în cursul operației de uscare a pigmentului oricît de delicat ar fi ea condusă caracteristicile originale ale pigmentului obținute la terminarea sintezei se pierd.

Singurul dezavantaj al pastelor flușate este faptul — contestat de altfel de mulți autori — că au o stabilitate redusă, ele trebuind a fi utilizate în maxim o lună de la fabricare.

Master-batch-urile sînt obținute prin procedee asemănătoare liantul fiind însă un elastomer sau un material plastic cu masă molară mult mai ridicată decît a rășinilor sintetice utilizate la fabricarea vopselelor.

Chipsurile sînt preparate solide care se prezintă sub formă de granule, paiete, macaroane etc.

Ele se obțin prin două procedee principale prin calandrare sau extrudere.

La calandrare se folosește un preamestec de pigmentare pulbere cu rășini sintetice solide măcinate. Amestecul este trecut printre valțurile unui calandru (unul încălzit pentru a topi rășina altul răcit pentru a răci amestecul după trecerea sa forțată printre valțuri) și prins pe o bandă de răcire și sfărîmat.

La extrudere preamestecul de pigmenți în pulbere și rășini sintetice solide trecut printr-un extruder cu melc unde în prima zonă rășinile se topesc iar în zonele următoare se face dispersia. Produsul este prins pe o bandă de răcire și sfărîmat.

Pastele flușate se folosesc pentru vopsele cu rășini lichide sau viscoase (exemplu: pe bază de ulei, alchidice, epoxidice lichide, etc.) iar chipsurile pentru acele cu rășini solide (exemplu: vinilice, clorcauciuc, nitroceluloză etc.) Ele se dispersează direct în liant și solvenți în amestecătoare rapide fără a mai necesita dispersare pe mașină.

4. SOLVENȚI ȘI DILUANȚI



4.1. NOȚIUNI INTRODUCATIVE

Solvenții pot fi definiți ca lichide volatile ce sînt folosite în fabricarea vopselelor pentru dizolvarea lianților solizi sau de vîscozitate ridicată, în vederea obținerii unor soluții. Greutatea moleculară a multor polimeri folosiți în tehnica acoperirilor fiind ridicată, de multe ori, soluțiile respective pot fi clasificate drept coloizi.

Cu o singură excepție, apa, solvenții folosiți în industria vopselelor sînt lichide organice. Apa are o istorie îndelungată ca solvent al vopselelor, iar descoperirile din ultimul deceniu, cum ar fi rășinile solubile în apă și reticulabile la temperaturi normale sau la cuptor arată că și în viitor acest solven va juca un rol din ce în ce mai mare.

Diluanții sînt definiți ca lichide organice volatile ce nu sînt capabile, singure să dizolve lianții respectivi, dar care se adaugă soluțiilor de lianți pentru a obține o consistență și vîscozitate potrivită în metoda de aplicare dorită, respectiv pensulare, imersie sau pulverizare, sau pentru a asigura alte proprietăți dorite, cum ar fi o viteză de evaporare specifică sau un preț de cost mai redus.

Componentii volatili ai acoperirilor organice au un rol activ în umectarea substratului și în procesul de formare a peliculei, cu influențe deosebite asupra adeziunii filmului și a altor proprietăți ale acoperirilor, incluzînd durabilitatea lor.

4.2. SOLUBILITATEA POLIMERILOR

4.2.1. Procesul de dizolvare

Dizolvarea unui polimer într-un solvent este un proces care are loc în două faze. În primul rînd, moleculele solventului difuzează între moleculele polimerului pentru a forma un polimer gonflat. Procesul poate rămîne la acest stadiu dacă forțele intermoleculare dintre polimeri sînt ridicate din cauza reticulării, a cristalinității sau a unor legături puternice de hidrogen. În cazul în care însă aceste forțe pot fi învinse prin introducerea unor solvenți puternici, are loc faza a doua a procesului de dizolvare. În acest caz, gelul format inițial se transformă într-o soluție adevărată. De precizat, că numai această fază poate fi grăbită prin agitare. Chiar și așa, procesul de dizolvare poate fi încet, de ordinul zilelor sau săptămînilor pentru polimeri cu greutate moleculară ridicată.

4.2.2. Structura polimerilor și solubilitatea

Relațiile solubilității în sistemele compușilor macromoleculari sînt mult mai complexe decît acelea ale compușilor cu greutate moleculară mică și anume, din cauza diferenței de mărime dintre moleculele solventului și ale polimerului, a viscozității sistemului și a efectului structurii și a greutății moleculare ale polimerului. În schimb, prezența sau absența condițiilor de solubilitate, ca de exemplu natura solventului sau temperatura, pot da informații asupra polimerului.

Din cele de mai sus reiese clar că structura polimerului este deosebit de importantă în determinarea solubilității sale. Astfel, polimerii tridimensionali, venind în contact cu un solvent, nu se dizolvă, ci doar se gonflează. Gradul acestei interacțiuni este determinat de gradul de reticulare tridimensională. Astfel cauciucurile reticulate se gonflează puternic în solvenții în care materialul nevulcanizat s-ar dizolva, iar cauciucurile dure, ca și majoritatea rășinilor termorigide, nu se gonflează în contact cu nici un solvent.

Absența solubilității nu impune însă reticularea tridimensională. Forțele intermoleculare care împiedică solubilizarea pot fi cauzate și de alți factori. Exemplul cel mai simplu pentru a ilustra existența acestor factori este prezența cristalinității. Foarte mulți polimeri cristalini, în special cei nepolari, nu se dizolvă decît atunci, cînd se află în apropierea temperaturii stării sticloase. Datorită faptului că structura cristalină scade pe măsură ce se ajunge în apropierea temperaturii stării sticloase și chiar punctul de topire este redus în prezența solventului, solubilitatea poate fi, de multe ori, realizată chiar înainte de atingerea punctului de topire. Astfel, polietilena liniară, cu temperatura de tranziție cristalină $T_g = 135^\circ\text{C}$, este solubilă în multe lichide la temperaturi peste 100°C , pe cînd politetrafluoretilena, $T_g = 325^\circ\text{C}$, este solubilă în cîteva lichide care există peste 300°C . Mai mulți polimeri cristalini, de exemplu nylon 66, $T_g = 265^\circ\text{C}$, se dizolvă la temperatura camerei în solvenți cu care interacționează puternic prin formarea de legături de hidrogen.

Cu privire la polimerii ramificați, aceste specii de polimeri, în general, sînt mai ușor solubile decît tipurile liniare cu aceeași structură chimică și greutate moleculară.

Teoria solubilității, bazată pe termodinamica soluțiilor de polimeri, este foarte dezvoltată, în special în cazul polimerilor liniari și în absența cristalinității. [1]. În acest ultim caz, structura chimică a polimerului este factorul determinant al solubilității.

4.2.3. Soluții

O soluție a unui material în alt material poate fi considerată ca un amestec foarte intim a moleculelor respective. Un astfel de amestec intim este obținut foarte repede, în special, atunci cînd caracteristicile chimice, mărimea și forma moleculelor celor două sau mai multe materiale sînt practic identice. Datorită faptului că moleculele materialelor prezintă caracteristici chimice și fizice variate, acest amestec intim pentru a forma soluții este dificil de realizat.

Cu toate acestea, există soluții gazoase, lichide și solide. Soluțiile gazoase se obțin foarte repede, pentru că moleculele gazelor normale au dimensiuni reduse și distanțele dintre molecule sînt foarte mari, comparativ cu mărimea

lor. În plus, forța de atracție dintre moleculele gazelor este foarte mică, comparată cu energia cinetică. În general, pe măsură ce forțele de atracție dintre moleculele materialului cresc comparativ cu energia cinetică a moleculelor, condițiile fizice ale materialului se schimbă din stare gazoasă la stare lichidă sau solidă.

În condiții normale, atracția mutuală dintre moleculele unui lichid este suficient de mare pentru a preveni o volatilizare completă, dar nu atât de mare, pentru a preveni mișcarea moleculară. Astfel, un lichid curge mai mult sau mai puțin repede. Abilitatea de curgere este o măsură a acestei forțe de atracție, cit și a altor factori ca mărimea și structura moleculară.

Cu toate acestea, nu toate lichidele sînt solubile unul în altul. Benzina și apa se separă imediat în două straturi distincte, imediat chiar și după o amestecare foarte intimă. Atracția mutuală dintre moleculele polare de apă și respectiv dintre moleculele nepolare de benzină, este destul de mare pentru a preveni amestecul unui lichid cu celălalt, în condiții normale. Pe măsură ce gradul de polaritate sau similaritatea chimică și fizică se schimbă de la apă la alcoolii inferiori, apoi la alcoolii superiori, crește abilitatea acestor compuși de a se amesteca cu benzina. Aceleași principii generale se aplică solidelor organice cînd sînt dizolvate în lichide organice.

Solubilitatea în stare solidă este obținută atunci cînd se atinge un grad înalt de omogenitate în amestecul unor compuși solizi. Sticla este un exemplu al unui amestec care formează o soluție lichidă la temperaturi înalte și își menține o omogenitate suficientă la temperatură normală pentru a forma o soluție solidă, transparentă. Multe metale formează de asemenea soluții solide datorită abilității componentilor metalici de a se amesteca intim cînd sînt răciți din stare lichidă în stare solidă.

În mod asemănător, materialele ce formează acoperiri organice se amestecă intim unul cu altul în stare solidă, în special în funcție de compatibilitatea lor și nu de solubilitatea acestora. Acest lucru apare ca urmare a faptului că moleculele pot fi atât de mari încît nu se poate face o determinare completă dintre o solubilitate totală sau un amestec foarte intim, ci mai mult o toleranță a unui material față de altul, datorită similarităților chimice și fizice.

Această toleranță sau compatibilitate este de multe ori limitată la proporții specifice a unui material în celălalt. Introducerea unui al treilea material, ca de exemplu, un solvent volatil, poate crește compatibilitatea amestecului, în punctul în care poate exista o soluție, dar soluția nu poate fi menținută în stare solidă, după ce solventul s-a evaporat.

O soluție adevărată poate fi considerată ca o dispersie moleculară. Limitele de dispersie se pot clasifica după cum urmează:

Tip de dispersie

Dimensiuni moleculare

Soluții

Moleculare

Coloizi

0,005—0,2 μ

Pigmenți în pelicule lucioase

0,2 — 1,0 μ

Pigmenți în pelicule mate

0,5 — 3,0 μ

Beton

brute

4.2.4. Solvent și dizolvat

Dacă o soluție este o dispersie moleculară, cum se determină care din componenți este solventul și care este dizolvantul? În soluțiile solide, componentul care are procentul cel mai ridicat este considerat de obicei drept solvent. Astfel, fierul dizolvă un procent redus de carbon pentru a forma oțelul, iar cantități mai mari sînt dizolvate în fontă. Nitroceluloza dizolvă cantități reduse de ulei de ricin, dar cantități mai mari de ulei de ricin se vor separa, respectiv vor „asuda” și vor forma o peliculă grasă. Putem spune, de asemenea, că nitroceluloza dizolvă un procent redus de acetat de etil, dar cantități mai mari de acetat de etil dizolvă nitroceluloza. Desigur, atunci cînd ne referim la un „solvent volatil”, componentul volatil este solventul. Din practică însă, s-a constatat că un solvent foarte bun părăsește în final greu, sistemul. În aceste condiții, ultimele procente de solvent volatil pot deveni dizolvantul și vor fi menținute puternic de componentul solid. Spre deosebire, un solvent slab, în condiții asemănătoare, nu va dizolva solidul, și se va evapora mult mai repede din peliculă.

4.2.5. Configurația lanțurilor dizolvate

După cum am arătat și în capitolul 2, structura lanțului polimeric poate fi influențată de rotațiile ce au loc în jurul unei legături de valență între doi atomi de carbon. În soluție, o moleculă de polimer este o masă încolăcită întimplător, a cărei configurație ocupă de mai multe ori volumul pe care l-ar ocupa lanțurile ca atare. Densitatea medie a segmentilor unei molecule de polimer dizolvate este de ordinul 10^{-4} — 10^{-5} g/cm³. Mărimea ghemului molecular este foarte mult influențată de forțele de interacțiune dintre polimer și solvent. Într-un solvent bun din punct de vedere termodinamic, unde contactele dintre polimer și solvent sînt favorizate, ghemul este mărit. Spre deosebire, într-un solvent slab, ghemul este contractat.



Fig. 4.1. Model de configurație a unui ghem întimplător.

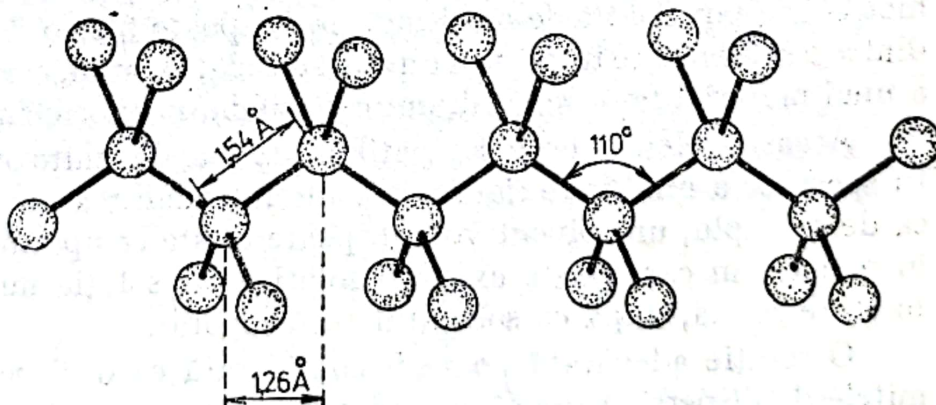


Fig. 4.2. Configurația trans a unui lanț carbon-carbon extins în întregime. [2]

Ghemul întimplător (fig. 4.1) se formează datorită libertății relative a rotației catenelor majorității polimerilor și datorită numărului mare de configurații pe care le poate avea o macromoleculă.

Una din aceste configurații, un lanț extins în întregime, (fig. 4.2) are un interes special, datorită lungimii sale, ce poate fi calculată. În toate celelalte

cazuri, mărimea ghemului întâmplător poate fi exprimată în termeni de parametri statistici, ca de exemplu radicalul pătratului distanței medii dintre capetele lanțului $(\bar{r}^2)^{1/2}$ sau *radianul rotației*, respectiv radicalul pătratului distanței medii a elementului lanțului față de centrul său de greutate, $(\bar{S}^2)^{1/2}$. Pentru polimerii liniari, pătratul distanței medii de la un capăt la altul și pătratul radianului de rotație sînt într-o relație simplă:

$$\bar{r}^2 = 6\bar{S}^2$$

Un model simplu de lanț polimeric constă dintr-o serie de legături x de lungime l , legate printr-o secvență liniară și fără restricții asupra unghiurilor dintre legăturile succesive. Probabilitatea W ca un asemenea șir să aibă o distanță r de la un capăt la altul, poate fi calculată prin metoda probabilității clasice. Rezultatul cel mai important al acestui calcul este că distanța de la un capăt la altul este proporțională cu rădăcina pătrată a numărului legăturilor:

$$(\bar{r}_f^2)^{1/2} = lx^{1/2}$$

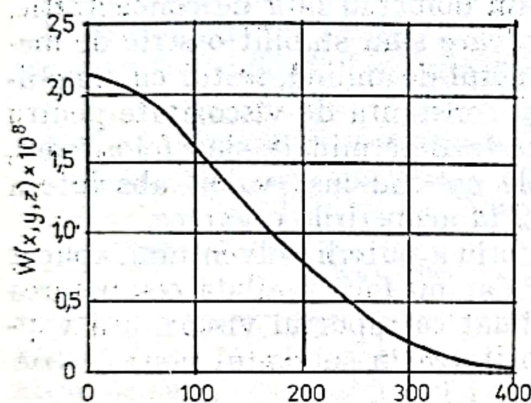


Fig. 4.3. Funcția de distribuție a distanțelor de la un punct terminal la celălalt într-un ghem întâmplător a 10^4 legături, fiecare de o lungime de 2,5 Å. $W(x, y, z)$ este exprimat în Å⁻³ și r în Å.

Astfel $(\bar{r}_f^2)^{1/2}$ este proporțional cu $M^{1/2}$ sau $\bar{r}_f^2/M$ este o caracteristică proprie a structurii polimerului, independentă de greutatea moleculară sau lungime.

Distribuția distanțelor de la un capăt la altul față de coordonatele de spațiu $W(x, y, z)$ este dată de funcția de distribuție prezentată în fig. 4.3. Această funcție este distribuția densității punctelor terminale și arată că dacă un punct terminal al lanțului este considerat ca origine, probabilitatea maximă de a găsi celălalt punct terminal este în unitatea de volum, în apropiere de origine. Această probabilitate descrește continuu cu creșterea distanței față de origine. Pe de altă parte, probabilitatea de găsire a capătului unui lanț într-un volum sferic, între distanțele r și $r + dr$ față de origine, are un maximum, după cum se vede în fig. 4.4. Trebuie menționat că distribuția lui Gauss nu atinge valoarea zero la extinderi mari și astfel nu mai trebuie explicată configurația actuală a lanțului unde r ajunge la lungimea conturului. Pentru majoritatea șirurilor, respectiv a proprietăților soluțiilor de polimer, acest lucru are consecințe lipsite de importanță.

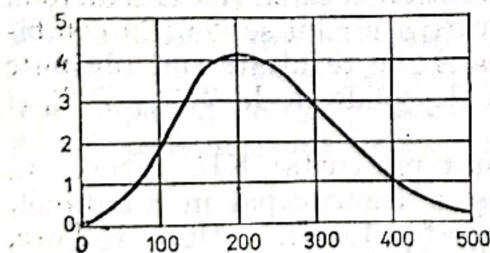


Fig. 4.4. Distribuția radială a distanțelor terminale pentru ghemul din fig. 4.3., exprimată în Å⁻¹.

Modele împreunate liber sau întâmplător subestimează dimensiunile moleculelor polimerilor reali din următoarele două motive: în primul rând, restricțiile de la o rotație liberă completă, datorită unor unghiuri fixe și a împiedicării sterice, duc la o interacțiune între șiruri mai scurte, rezultând dimensiuni mai

mari decît cele calculate; în al doilea rînd, interacțiuni între șiruri mai lungi, ca urmare a unei inabilități a atomilor lanțului de a ocupa locurile respective în același spațiu, în același timp, au același efect.

4.3. PROPRIETĂȚI GENERALE

Proprietățile solvenților și diluanților care sînt de importanță deosebită în industria acoperirilor organice sînt: puterea de solubilizare, volatilitatea, punctul de inflamabilitate, temperatura de autoaprindere, stabilitatea chimică, culoarea, mirosul, proprietățile psihologice, proprietățile corozive și prețul de cost.

4.3.1. Puterea de dizolvare

Puterea de dizolvare a unui solvent dizolvat este abilitatea sa de a dispersa dizolvatul. Un solvent are puterea maximă de solubilizare, atunci cînd el dispersează dizolvatul în totalitate, într-un domeniu larg de concentrație.

Pentru evaluarea acestei puteri de dizolvare s-au stabilit o serie de metode care cuprind testul (Kauri-Butanol), punctul de anilină, testul cu dimetil-sulfat pe hidrocarburi, raportul de diluție și constanta de vîscozitate pentru solvenții pentru lacuri și vopsele. Deși aceste determinări sînt folositoare, ele sînt stabilite după criterii arbitrare. Ele nu dau însă valori absolute a puterii de dizolvare pentru solvenți specifici în acoperirile organice.

(1) *Indicele de solubilitate* [3] este un criteriu a puterii solventului, aplicat oricărui solvent folosit în lacuri și vopsele, dar nu face posibilă compararea solvenților la producători. El poate fi exprimat ca raportul vîscozității vopselei într-un solvent standard față de vîscozitatea în solventul nou:

$$\text{Indicele de solubilitate} = \frac{\text{vîscozitatea în solvent standard}}{\text{vîscozitatea în solvent nou}}$$

Din moment ce un solvent mai bun realizează o vîscozitate mai redusă în vopsea, indicele de solubilitate va avea o valoare mai mare decît 1 pentru solvenții mai buni și mai mic decît 1 pentru solvenții mai slabi. Această metodă are un avantaj prin gradarea puterii de dizolvare a noului solvent în combinația de polimeri folosită în peliculă. Cele mai bune rezultate sînt obținute cînd indicele este determinat cu un conținut de solide de la 20%—70% și apoi reprezentat grafic.

(2) *Indicele Kauri-Butanol*, de obicei notat prescurtat KB. În această probă se folosește o soluție de 16,7% de rășină Kauri-copal în *n*-butanol, care este titrată cu solventul respectiv pînă amestecul devine atît de tulbure, încît nu se mai poate citi textul de pe hîrtia aflată în spatele paharului în care are loc titrarea. Soluția de copal trebuie preparată dintr-o calitate prescrisă de rășină. Proba KB a fost folosită în special pentru determinarea proprietăților de solubilitate a solvenților hidrocarbonați și unde măsoară de fapt conținutul de aromate. Un white spirit cu un conținut redus de aromate (5—20% vol). are o valoare KB între 30 și 40, în timp ce toluenul are 105.

(3) *Punctul de anilină* este temperatura la care are loc o turbiditate într-un amestec egal în volume de anilină și solvent. Este determinat prin

răcirea amestecului într-un aparat standardizat, până la apariția turbidității. Metoda este folosită în industria petrolieră, unde dă măsura conținutului în arome.

(4) *Proba de dimetilsulfat* indică procentul de hidrocarburi aromatice și alifactice nesaturate într-un solvent hidrocarbonat. Nu se mai folosește datorită toxicității dimetilsulfatului, care irită ochii, nasul și căile respiratorii.

(5) *Raportul de diluție* este folosit pentru determinarea puterii de solubilitate a diluanților hidrocarbonați folosiți în lacurile pe bază de nitroceluloză. Proba dă de asemenea indicații asupra puterii relative de solubilizare față de solvenții adevărați. De exemplu, un solvent care permite o diluție mai mare cu toluen, este un solvent mai bun față de un solvent care permite o diluție mai mică cu toluen. Diluanții nu sînt solvenți pentru nitroceluloză și se folosesc pentru reducerea prețului de cost. Raportul de diluție este raportul dintre diluant și solventul adevărat la care se produce turbiditate într-o soluție avînd o concentrație finală de 10%. Se obțin două sau mai multe valori la diferite concentrații și rezultatele sînt extrapolare la 10%, raportul fiind o funcție liniară a concentrației.

În tabelul 4.1. se dau unele rapoarte de diluție în cazul unor soluții ce conțin nitroceluloză. Lacurile pe bază de nitroceluloză folosite în industrie

Tabelul 4.1. Raportul de diluție pentru diluanți [4]

Solvent	Diluant			
	Toluen	Xilen	White spirit	Toluen 50% White spirit 50%
Acetat de etil	3,3	3,1	1,1	1,9
Acetat de butil	2,7	2,6	1,45	2,1
+ Etanol 50%	2,9	—	1,3	2,19
+ n-Butanol 33%	2,7	—	1,6	2,15
Metiletilcetonă	4,1	—	0,85	1,7
Cellosolve	4,8	4,3	1,0	1,8
Cellosolve 50%	—	—	—	—
+ n-Butanol 50%	2,9	—	—	—

Prezența solvenților latenți etanol și butanol, în general, nu influențează raportul de diluție, cu toate că în unele cazuri are loc o ușoară creștere.

Raportul de diluție scade în general pe măsură ce crește temperatura. Astfel, pentru acetat de butil/xilen, raportul scade de la 2,6 la 25°C la 2,2 la 50°C.

4.3.2. Punctul de fierbere

Punctul de fierbere al unui solvent este temperatura la care presiunea sa de vapori egalează pe cea atmosferică. Presiunea atmosferică este de 760 mm Hg în condiții normale. Atunci cînd punctul de fierbere al unui amestec de doi solvenți este mai mare sau mai mic decît al fiecăruia din cei doi componenți ai amestecului, amestecul este denumit azeotropic. Exemplele cele mai cunoscute sînt alcool etilic și benzen, alcool etilic și acetat de etil și alte

amestecuri de hidrocarburi nepolare cu solvenți polari. Când punctul de fierbere al amestecului este mai scăzut decât al fiecăruia din cei doi componenți, înseamnă că presiunea de vapori este mai mare; din acest motiv viteza de evaporare este mai mare.

Domeniul de distilare este deseori dat ca temperatură inițială de fierbere, punctul la care a distilat 50% și 90% și punctul final de fierbere.

4.3.3. Punctul de aprindere și flamabilitate

Punctul de aprindere este temperatura la care există o cantitate suficientă de vapori din lichidul respectiv, care să permită propagarea unei flăcări la suprafața lichidului. Determinarea punctelor de aprindere se face cu aparatele Abel-Pensky, Pensky-Martens etc.

Punctul de aprindere este deci temperatura la care există o concentrație minimă de vapori pentru a aprinde materialul prin propagarea unei flăcări. Există de asemenea o concentrație maximă a vaporilor pentru aprindere, deasupra căreia amestecul de vapori și aer nu se aprinde. Dacă vaporii sînt

încălziți pînă la o temperatură de auto-aprindere, ei se aprind spontan fără ajutorul unei flăcări. În tabelul 4.2. se prezintă unele date asupra punctului de aprindere, limitele de explozie cu aer și temperaturile de autoaprindere pentru o serie de solvenți.

Punctul de aprindere al unui amestec de lichide poate fi mai mare sau mai mic decât ale punctelor celor mai joase ale fiecărui component. De obicei, punctul de aprindere poate fi ridicat prin adăuga-

Tabel 4.2 Caracteristicile fizice ale unor solvenți [5]

Solvent	Puncte de aprindere, °C	Auto-aprindere, °C	Limite de explozie % vol. în aer	
			min.	max.
Gazolină	18	254	1,3	6,0
Benzen	10	577	1,4	8,0
Metanol	11	571	6,0	36,5
Etanol (99%)	14	554	4,0	14,0
Izopropanol (99%)	15	621	—	—
Acetat de etil	-3	610	—	—
Acetat de izobutil	15	—	—	—
Acetonă	-14	727	2,5	13,0
Metiletilcetonă	-4	—	—	—

rea unor cantități mici de lichide neinflamabile cu puncte scăzute de fierbere, ca de exemplu clorură de metilenă sau tetraclorură de carbon.

Cu toate că manipularea lichidelor inflamabile are un potențial de pericol, acesta se poate reduce prin luarea unor măsuri de securitate adecvate. Două din cele mai importante măsuri sînt: (1) asigurarea unei ventilații bune pentru a elimina amestecul de vapori-aer care este inflamabil, și (2) eliminarea tuturor surselor posibile de electricitate statică, scînteie sau flacără

4.3.4. Toxicitatea

Efectele asupra corpului uman variază diferit de la un solvent la altul. Unii solvenți produc dermatoze sau inflamarea pielii, unii solvenți au proprietăți narcotice, afectînd organele vitale ca rinichii și sistemul circulator al organismului. Reacțiile indivizilor față de solvenți sînt diferite de la individ la individ. în funcție de susceptibilitatea fiecăruia. Se definește de asemenea o cantitate maximă de vapori de solvent în aer, înainte de a se simți

efectul lor. Din acest motiv este necesară o ventilație bună, care previne toxicitatea prin inhalare.

Contactul cu solvenții trebuie în general evitat pe cât este posibil. Pentru a reduce efectul solvenților se pot aplica pe suprafața pielii creme pe bază de lanolină atât înainte cât și după contactul cu solvenții. Aceste preparate nu au efecte pentru persoanele alergice, dimpotrivă pot înrăutăți situația.

Trebuie reținut de asemenea că o concentrație foarte ridicată de vapori de solvenți în atmosferă, va avea efecte fiziologice foarte serioase prin lipsirea persoanei de cantitatea suficientă de oxigen necesară în condiții normale de viață. Unii solvenți sînt foarte toxici, chiar în cantități mici. Se consideră că lichidele volatile care au concentrații maxime admise de 100 ppm, sînt într-adevăr toxice și trebuie manipulate cu o grijă deosebită. Acele produse care au o concentrație admisă în limita de 100–200 ppm sînt moderat toxice. Si aceste produse necesită atenție în manipulare, o ventilație locală bună fiind obligatorie. *Lichidele volatile de mai jos sînt considerate toxice, cu excepția ultimelor trei, care sînt moderat toxice:*

Benzen

Sulfura de carbon

Ciclohexan

Dioxan

Tetraclorețan

Formiat de butil

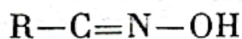
Alcool metilic

Clorură de metilen

Triclorețilenă

4.3.5. Coroziunea

Dacă un solvent acționează coroziv față de metale, acest lucru este ca urmare a prezenței acizilor liberi sau a compușilor organici ai sulfului. Cu una sau două excepții, toți solvenții folosiți în tehnica acoperirilor sînt neutri. O excepție o formează familia nitroparafinelor, care în prezența apei, pot apărea în formă enolică,



care prezintă proprietăți acide și care poate cauza decolorarea produsului depozitat în ambalaje metalice și în prezență de apă. Nitroparafinele pot reacționa cu pigmenți bazici în condiții similare.

Hidrocarburile clorurate pot elibera acid clorhidric la depozitare, în mod special cînd nu sînt protejate de lumină. Acest tip de scindare poate fi inhibat prin adaosul unor cantități mici de amină.

Majoritatea specificațiilor de solvenți includ clauza de aciditate maximă. Aceasta poate fi exprimată ca valoare pH sau valoarea acidității în mg KOH/gram de produs.

Cantități mici de compuși organici ai sulfului (de exemplu mercaptani, sulfuri) pot fi prezente, în special în solvenți de petrol sau din cărbuni. În afară de efectul lor coroziv față de metale, acești compuși pot decolora unii pigmenți. În plus, au un miros neplăcut. Există o serie de metode pentru determinarea prezenței compușilor organici ai sulfului și pentru determinarea cantitativă a sulfului. Una din cele mai simple metode este de a vedea dacă o placă curată de cupru este decolorată, dacă stă în contact cu lichidul respectiv.

4.3.6. Culoarea

Toți componenții volatili ai acoperirilor sint sau ar trebui să fie incolori. Colorarea se poate datora impurităților sau datorită descompunerii unor produse în timpul depozitării. În general, colorarea unui solvent nu este admisă și specificația tuturor solventilor prevede „alb ca apa”. În unele cazuri se poate specifica culoarea solventului în funcție de culoarea unei soluții standard, de exemplu o soluție de bicromat de potasiu de o concentrație anumită.

4.3.7. Mirosul

Un miros neplăcut al solventului poate avea efecte psihologice serioase asupra lucrărilor care fabrică sau folosesc lacuri și vopsele. Mirosul este, de multe ori cauzat de cantități foarte mici de impurități care nu se pot scoate cu ușurință din solvent. Mirosul poate fi, de asemenea, o proprietate inerentă a solventului. Oamenii reacționează foarte diferit față de mirosuri. De exemplu, mirosul alcoolului butilic poate să nu displace la unele persoane, dar este de nesuportat pentru altele. Se pot găsi o serie de exemple asemănătoare.

Importanța mirosului solventului pentru vopselele de interior a fost recunoscută încă din anul 1951, când s-a introdus pe piață white spiritul dezaromatizat și fără miros. Mirosul poate fi eliminat din diluanți prin extracție cu solventi sau alte procese de purificare, care bineînțeles duc la creșterea prețului de cost. Astfel, s-au dezvoltat soluții de sicativi fără miros, soluții alchidice fără miros etc. Aceste produse folosesc white spirit dezodorizat ca solvent, la care se pot adăuga și agenți de parfumare.

4.4. PARAMETRII DE SOLUBILITATE ÎN FORMAREA PELICULEI

4.4.1. Termodinamica soluțiilor de polimeri

Descrierea generală a unei soluții de polimer în solvent, prezentată în subcapitolul 4.2.1., ca o interacțiune mutuală între forțele de atracție a celor doi componenți, prezintă doar imaginea a ce se întâmplă în timpul procesului de dizolvare. Această descriere nu dă indicații dacă într-un caz particular, poate avea loc sau nu procesul de dizolvare. Pentru acest scop, cunoștințele relativ la forțele intermoleculare și complexul interacțiunii acestor forțe sint insuficiente. În acest caz, ca și în altele, pentru a se obține datele care condiționează fenomenul, s-a apelat la legile termodinamicii.

Punctul de plecare este cea de-a doua lege a termodinamicii, exprimată astfel:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

unde ΔG este variația energiei lui Gibbs (cunoscută ca energie liberă) și care are loc când polimerul și solventul se amestecă pentru a forma o fază omogenă, respectiv o soluție, ΔH este căldura de amestec (entalpia), ΔS este variația entropiei și T temperatura absolută.

Pe baza principiilor de bază ale termodinamicii, un proces, în acest caz, solvirea unui polimer, va avea loc spontan dacă $\Delta G < 0$. Acest lucru cere ca $\Delta H < T\Delta S$. Deci, solubilitatea are loc, dacă energia liberă a amestecului este negativă.

Entropia unui sistem este măsura gradului de dezordine moleculară, sau exprimată în alt mod, este măsura mișcării libere a celor mai mici unități ale materialului, respectiv a moleculelor și a atomilor.

Soluția unui polimer într-un solvent implică deci o creștere a entropiei. Astfel, într-un proces de amestec, termenul $T\Delta S$ are o valoare pozitivă și relativ mare. Mărimea termenului ΔH va fi decisivă în determinarea semnului lui ΔG . Cu cât valoarea lui ΔH este mai scăzută, cu atât mai mare va fi probabilitatea ca ΔG să fie negativ și ca procesul să aibă loc spontan.

După cum s-a arătat anterior, soluția este favorizată prin creșterea temperaturii. Aceasta este o consecință directă a ecuației care dă valoarea lui ΔG ; o creștere de temperatură duce la creșterea valorii termenului $T\Delta S$, care la rândul lui face ca ΔG să devină mai negativ.

După Hildebrand [6], determinarea entalpiei poate fi obținută după relația:

$$\Delta H_M = V_M \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \phi_1 \phi_2$$

unde: ΔH_M este căldura totală a amestecului, în calorii;

V_M = volumul total al amestecului, în ml;

ΔE = energia de vaporizare a componentului 1 sau 2, în calorii;

V = volumul molar al componentului 1 sau 2, în ml;

ϕ = fracția volumetrică a componentului 1 sau 2 din amestec.

Expresia $\Delta E/V$ este energia necesară pentru evaporarea unui ml. Cum evaporarea unei substanțe implică separarea completă a moleculelor în faza gazoasă, $\Delta E/V$ este măsura energiei care trebuie dată unui ml a unui lichid pentru a învinge forțele intermoleculare. Această expresie a fost denumită din această cauză „densitatea energiei de coeziune”. Rădăcina pătrată din $\Delta E/V$, care apare în formula lui Hildebrand, este de obicei notată cu δ . Devine clar că dacă valorile δ a celor doi componenți sînt aproape egale, atunci termenul $(\delta_1 - \delta_2)^2$ și astfel și cantitatea ΔH , vor avea valori scăzute. Dacă unul din componente este un polimer, atunci $\psi\Delta S$ va avea o valoare mai mare decît în cazul discutat anterior. Astfel, ΔG va fi negativ și se va forma o soluție. Din moment ce valorile lui δ pentru cei doi componenți sînt decisive în determinarea formării soluției, δ a fost denumit de către Hildebrand *parametrul de solubilitate*.

Valoarea parametrului de solubilitate poate fi calculată atît pentru polimer cît și pentru solvent. Ca o primă aproximare, în absența unor interacțiuni puternice ca legăturile de hidrogen, solubilitatea are loc dacă $\delta_1 - \delta_2$ este mai mică decît 1,7–2,0 și nu dacă este mult mai mare.

Parametrul de solubilitate al lichidelor volatile poate fi calculat din căldura de vaporizare, dacă aceasta este cunoscută la temperatura dorită. Dacă această valoare nu este cunoscută, δ poate fi calculat prin folosirea ecuației Clausius-Clapeyron, dacă sînt cunoscute densitatea, greutatea moleculară și punctul de fierbere al lichidului. Informații detaliate au fost publicate de Burrell în anul 1955 [7].

Determinarea parametrilor de solubilitate a polimerilor este folosită în special în industria acoperirilor organice. Valori tipice pentru δ_1 și δ_2 sînt date în tabelul 4.3. Pentru polimeri, aceste valori sînt rădăcinile pătrate ale densităților energiei de coeziune.

Tabelul 4.3. Valori tipice ale parametrului de solubilitate δ [8]

Solvent	$\delta_1, (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	Polimer	$\delta_2, (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$
n-Hexan	7,24	Polietilena	7,9
Tetraclorură de carbon	8,58	Polistiren	8,6
2-Butanonă	9,04	Polimetilmetacrilat	9,1
Benzen	9,15	Policlorură de vinil	9,5
Cloroform	9,24	Polisilentereftalat	10,7
Acetonă	9,71	Nylon 66	13,6
Metanol	14,5	Poliacrilonitril	15,4

Probabil că cea mai simplă cale de determinare a valorii δ_2 pentru un polimer de structură cunoscută este prin folosirea constantelor de atracție molară E , aflate în tabelul 4.4.

$$\delta_2 = \frac{\rho \Sigma E}{M}$$

Tabelul 4.4. Constante de atracție molară E , $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}/\text{moli}$ [9]

Grupa	E	Grupa	E
$-\text{CH}_3$	148	$-\text{NH}_2$	226,5
$-\text{CH}_2-$	131,5	$-\text{NH}-$	180
$>\text{CH}-$	86	$-\text{N}-$	61
$>\text{C}<$	32	$-\text{C}-\text{N}$	354,5
$\text{CH}_2=$	126,5	NCO	358,5
$-\text{CH}=$	121,5	$-\text{S}-$	209,5
$>\text{C}=$	84,5	Cl_2	342,5
$-\text{CH}=\text{aromatic}$	117	Cl primar	205
$-\text{C}=\text{aromatic}$	98	Cl secundar	208
$-\text{O}-\text{eter, acetal}$	115	Cl aromatic	161
$-\text{O}-\text{epoxid}$	176	F	41
$-\text{COO}-$	326,5	Conjugare	23

unde valorile pentru E sînt obținute prin însumarea configurației structurale a unităților care se repetă în lanțul polimeric, cu greutatea moleculară M și densitatea ρ .

Calculul parametrului de solubilitate se poate realiza însă numai în absența interacțiunii dintre polimer și solvent, iar în aceste cazuri s-au propus un număr de modificări ale ecuației de mai sus. Cel mai simplu drum însă pentru a determina parametrii de solubilitate a polimerilor este de a-i determina prin metode experimentale, după o metodă foarte simplă. Cîteva grame de polimer solid sînt puse într-un tub împreună cu o cantitate de solvent, de exemplu, corespunzător unei soluții de 50% pentru alchide sau

20% pentru soluție de polimer vinilic. Amestecul este agitat și încălzit, dar soluția este judecată la temperatura camerei. Polimerul este considerat solubil, dacă se obține o singură fază clară, fără particule de gel. Experiența se realizează cu o serie de solvenți, având parametrii de solubilitate gradați, obținându-se astfel un „spectru de solubilitate” [10].

4.4.2. Influența legăturii de hidrogen

Forțele intermoleculare care influențează densitatea energiei de coeziune sînt în principal forțele de dispersie. Forțele dipolului aduc o contribuție minoră la energia totală de coeziune. Pe de altă parte, pentru a obține date precise asupra solubilității, parametrul δ nu este suficient, și, după cum s-a arătat și mai sus, el trebuie completat cu un alt parametru, și anume capacitatea legăturii de hidrogen a materialului. Burrell [10] a clasat în mod empiric solvenții în trei clase:

- Clasa 1: *legături slabe de hidrogen*, δ_s
(alifate, aromate, hidrocarburi clorurate, nitroparafine)
Clasa 2: *legături moderate de hidrogen*, δ_m
(esteri, eteri și cetone)
Clasa 3: *legături puternice de hidrogen*, δ_p
(alcooli, amine și acizi).

Parametrii de solubilitate pentru o serie de solvenți sînt prezentați în tabelul 4.5. Se constată că în cazul polimerilor ce formează pelicule, nu există o valoare dată, ci o limită pentru fiecare clasă de solvent.

Tabelul 4.5 Parametrii de solubilitate pentru polimeri peliculoși în solvenți cu legături slabe, moderate și puternice de hidrogen [10]

	Slabe δ_s	Moderate δ_m	Puternice δ_p
<i>Derivați celulozici</i>			
Nitroceluloză RS	11,2–12,7	7,8–14,7	14,5
Etilceluloză K 200	0	8,5–10,8	9,5–11,4
Acetat de celuloză LL1	11,2–12,7	9,9–14,7	0
Acetat-butilat de celuloză	11,2–12,7	8,5–14,7	12,7–14,5
<i>Uleiuri și alchide</i>			
Ulei de soia	7,0–11,1	7,4–11,9	9,5–11,9
Ftalat de glicerină, 45% soia	7,0–11,1	7,4–11,9	9,5–11,9
Ftalat de glicerină, 30% soia	8,5–12,5	8,5–14,7	0
Ftalat de glicerină, 45% in	7,0–11,9	7,4–11,9	9,5–11,9
<i>Polimeri vinilici</i>			
Union Carbide VYHH	9,3–11,1	7,8–13,3	0
Union Carbide VMCH	10,6–11,2	7,8–12,2	0
Union Carbide VAGH	10,6–11,2	7,8–9,9	0
Vinil butiral-XYHL	0	8,9–10,8	9,5–14,5
<i>Polimeri epoxidici</i>			
Epikote 1001	10,6–11,1	8,9–12,3	0
Epikote 1004	0	8,4–13,3	0
Epikote 1009	0	8,4–9,9	0
Epikote DOO—ester 1004	8,5–11,2	7,8–9,9	0
<i>Polimeri acrilici</i>			
Polimetacrilat	8,9–12,7	8,5–13,4	0
Acryloid, B-72	10,6–12,7	8,9–13,2	0

Folosirea practică a parametrilor de solubilitate este simplă. Orice solvent avînd o valoare între limitele unui polimer specific va fi solvent pentru acel polimer. În general, se vor elimina solvenții care au parametrul de solubilizare în apropierea limitei.

După Burrell, se prezintă un exemplu de găsire a unui solvent comun pentru următorii polimeri:

	δ_s	δ_m	δ_p
Union Carbide VMCH	10,6–11,2	7,8–12,2	0
Bakalite BR 254	8,5–11,0	7,8–13,3	9,5–10,8
Polimer fenolic solubil în alcool	0	8,4–14,7	9,5–14,5

Valoarea zero înseamnă că nici un solvent din clasa respectivă nu este solvent activ. Din tabelul 4.6. se constată că condiția de solvent este realizată de Cellosolve ($\delta = 9,9$), Methyl Cellosolve ($\delta = 10,8$), metiletilcetonă ($\delta = 9,3$) și diacetonalcoolul ($\delta = 9,2$).

Tabelul 4.6. Parametrii de solubilitate a unor solvenți specifici.

<i>Hidrocarburi alifatice</i>	δ_s	<i>Esteri</i>	δ_m
n-Hexan	7,3	Acetat de metil	9,6
n-Heptan	7,4	Acetat de etil	9,1
n-Octan	7,6	Acetat de propil	8,8
White spirit, 15% aromate	7,5	Acetat de butil	8,5
		Acetat de izobutil	8,3
White spirit, dezaromatizat	6,9	Acetat de amil	8,5
Terpentină	8,1	Butirat de metil	8,9
Ciclohexan	8,2	Butirat de butil	8,1
		Dibutylftalat	9,4
<i>Hidrocarburi aromatice</i>	δ_s	<i>Cetone</i>	
Benzen	9,2	Acetona	10,0
Toluen	8,9	Metiletil	9,3
Xilen	8,8	Dietil	8,8
Tetralină	9,5	Metilizobutil	8,4
		Diacetonoalcool	9,2
		Ciclohexanonă	9,9
<i>Hidrocarburi clorurate</i>	δ_s	<i>Etilenglicol monoalchileter</i>	δ_m
Clorură de metilen	9,7	Metil	10,8
Cloroform	9,3	Etil	9,9
Tetraclorură de carbon	8,6	Butil	8,9
Tricloretilenă	9,3		
Clorobenzen	9,5		
<i>Eteri</i>	δ_m	<i>Alcooli</i>	δ_p
Dimetil	8,8	Metanol	14,5
Dietil	7,4	Etanol	12,7
Dioxan	9,9	n-Butanol	11,4
		sec-Butanol	10,8
		tert-Butanol	10,6
		n-Octanol	10,3
		2-Etilhexanol	9,5
		Etilenglicol	14,2
		Glicerină	16,5
		Apă	23,4

4.4.3. Amestecul de solvenți

Parametrul de solubilitate al unui amestec de solvenți este aproximativ media componentelor, dacă proporțiile componentelor sunt exprimate în fracții molare. Justificarea teoretică a fost găsită de Burrell [7].

Regula acestor amestecuri explică toleranța soluțiilor de polimer pentru nesolvenți și explică de asemenea de ce diferiți solvenți au raporturi de diluții diferite. Parametrul de solubilitate pentru diluant nu trebuie să fie însă foarte diferit față de valoarea δ a polimerului. Nitroceluloza (punct mediu pentru $\delta_m = 11,2$), de exemplu, arată o toleranță pentru toluen ($\delta = 8,9$), dar toleranța slabă pentru white spirit dezodorizat ($\delta = 6,9$).

Regula dată de asemenea explicații asupra efectului favorabil al solvenților latenți. Adăosul de alcool cu o valoare ridicată a lui δ la un solvent adevărat, duce la creșterea valorii lui δ a amestecului, astfel că se pot tolera aditii suplimentare de diluant cu valoare δ mai scăzută (de ex. toluen), decât în cazul în care nu s-ar fi adăugat alcoolul.

Se cunosc cazuri în care un amestec de doi nesolvenți, poate fi solvent în anumite situații. Regula cere ca cei doi solvenți să aibă valori ale lui δ situate de ambele părți ale polimerului. Astfel un amestec de eter și alcool, valorile lui $\delta = 7,4$ și respectiv $12,7$, acționează ca un solvent pentru nitroceluloză (punct mediu pentru $\delta_m = 11,2$).

Burrell [7] a găsit de asemenea o relație dintre parametrul de solubilitate și valoarea Kauri Butanol pentru solvenți alifatici, ce poate fi exprimată astfel:

$$\delta = 6,3 + 0,3 \text{ KB}$$

și este valabilă pentru solvenți petrolieri.

4.4.4. Viscositatea și puterea de solubilizare

Există o relație limită între viscositatea soluției și aceea a solventului. Această situație este redată în fig. 4.5., unde se prezintă viscositatea unui polimer alchidic cu un conținut ridicat de ulei vegetal, într-un solvent hidrocarbonat. Relația lineară în acest caz este valabilă (greutatea moleculară a polimerului alchidic fiind de circa 2 000) pentru soluții până la 30 g/100 ml (aprox. 40% vol). Pentru polimeri cu greutate moleculară ridicată, proporționalitatea încetează pentru concentrații scăzute.

O comparație a valorilor pentru viscositatea soluției cu parametrii de solubilitate și a valorilor KB, este prezentată în tabelul 4.7. Se constată că nu există o corelație dintre aceste valori. Astfel, tetralina cu o valoare a KB de 132, prezintă o soluție mult mai viscoasă decât hexanul cu o valoare KB de 28.

King [12] a verificat relația de linearitate pentru polimerii alchidici din fig. 4.5., dar a constatat, pe de altă parte, că alți polimeri alchidici, chiar și acei care au o lungime de 60%, nu dau o relație simplă între viscositățile solventului și soluțiilor. Astfel, de exemplu, hidrocarburile puternic ramificate au o putere de solubilizare mai scăzută pentru alchide lungi și medii, decât para-finele cu lanțuri neramificate.

Relația dintre viscozitatea unei soluții și aceea a unui solvent este valabilă însă numai pentru solvenți puternici pentru rășinile respective. În general, are loc o creștere a viscozității soluției dacă solventul are un parametru de solubilitate mai mare sau mai mic cu 10% față de limita polimerului.

Seneker [13] a ilustrat efectul parametrului de solubilitate asupra viscozității într-o diagramă prezentată în fig. 4.6.

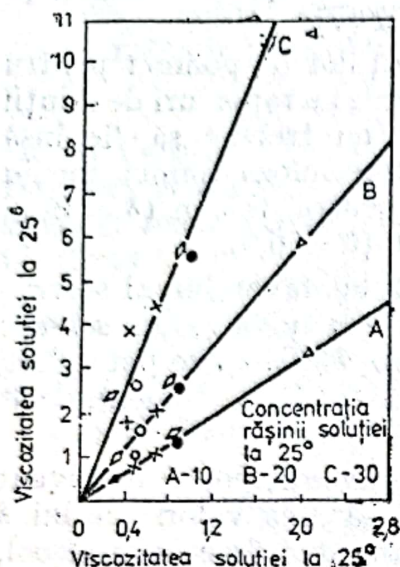


Fig. 4.5. Viscozitatea solventului față de viscozitatea unei soluții pentru Aroplaz 1273, polimer alchidic la trei concentrații [11].

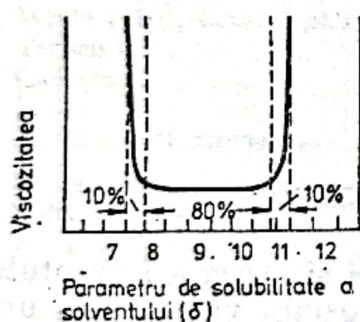


Fig. 4.6. Parametrul de solubilitate a solventului față de viscozitatea prezisă a soluției de polimer alchidic.

Creșterea mare a viscozității în regiunile de hotar ale parametrilor de solubilitate ale rășinii, poate fi interpretat ca o tendință a moleculelor polimerului de a forma floculate de forma unei rețele în soluție, sub influența forțelor van der Waals, proces ce trece repede în faza de gelifiere. Un solvent puternic blochează centrii activi de pe lanțul molecular prin solvare și flocularea sau gelifierea nu mai este posibilă. Într-un solvent slab, sau într-o soluție mult mai concentrată, solubilizarea nu mai este completă și pot avea loc interacțiuni între forțe intermoleculare ne-compensate.

Fenomenul de „aruncare afară” a rășinii, aflate la o concentrație redusă, poate fi ușor explicat ca un efect al parametrului de solubilitate. De exemplu, un polimer alchidic este format dintr-un amestec de polimeri, cu greutatea moleculară foarte diferite, dar având parametrii de solubilitate similari. Într-o soluție concentrată, avem de fapt o soluție de polimeri cu greutate moleculară ridicată într-un amestec de solvenți, format dintr-un solvent și din polimerii cu greutate moleculară redusă. Într-o soluție diluată, polimerii cu greutate moleculară scăzută exercită un efect redus asupra parametrului de solubilitate totală și aceștia pot cădea în afara limitelor fracțiunii cu greutate moleculară mai ridicată, rezultatul fiind precipitarea lor.

4.5. EFECTUL VOLATILITĂȚII SOLVENTULUI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR PELICULEI

4.5.1. Volatilitatea și viteza de evaporare

Viteza cu care componentii volatili ai unei acoperiri organice se evaporă, este o proprietate importantă, în special, în cazul lacurilor pe bază de nitroceluloză și a altor pelicule care se usucă prin uscare fizică. Viteza de evaporare rapidă duce la o viteză mare de uscare, dar poate duce în același timp la defecte ale peliculei, ca de exemplu, o curgere slabă, coajă de portocală

și înflorirea peliculei. Dacă evaporarea decurge foarte încet, aceste defecte nu apar, dar timpul de uscare devine neeconomic de lung.

Există o serie de metode pentru determinarea vitezei cu care se evaporă lichidele. Cea mai simplă metodă dintre acestea este de a picura 0,5 ml din solvent în centrul unei hirtii de filtru și apoi observarea timpului până când pata respectivă dispăre. Metoda se poate aplica numai pentru solvenți simpli și nu amestecuri. O altă metodă simplă este evaporarea unei cantități de pe o farfurie, cântărind la început și sfârșit greutatea respectivă. Rezultatele acestor determinări nu sînt însă precise, datorită factorilor ce pot influența rezultatele, ca temperatura, umiditatea relativă aerului și viteza de circulație a aerului deasupra probei.

Viteza de evaporare a unui lichid este adesea dată de o valoare numerică relativă la unii solvenți standard. Cele două lichide care se folosesc ca standard sînt dietileterul și acetatul de butil. În tabelul 4.7. se dau vitezele relative de evaporare și punctele de fierbere pentru solvenți folosiți în tehnologia acoperirilor organice.

Prin examinarea acestui tabel se poate constata că punctul de fierbere poate da o idee complet greșită asupra volatilității lichidului. Dacă se compară acetatul de etil și etanolul, se constată că au puncte de fierbere similare, dar volatilități diferite, în timp ce compararea între toluen și etanol arată că au volatilități similare, dar puncte de fierbere diferite.

Tabelul 4.7 Viteza de evaporare și punctul de fierbere pentru unii solvenți.

Viteza de evaporare pentru acetatul de butil = 1

	Punct de fierbere, °C la 760 tori	Viteza de evaporare	
		Găsită	Calculată
Acetonă	56	7,20	8,75
Acetat de etil	7	5,25	5,70
Benzen	80	5,00	4,96
Metanol	65	3,70	2,84
Etanol	79	2,03	1,93
Toluen	111	1,95	1,78
Acetat de izobutil	112	1,80	1,81
Metilizobutilcetonă	117	1,45	1,34
Acetat de butil	127	1,00	1,00
Xilen	140	0,68	0,63
n-Butanol	118	0,45	0,44
Cellosolve	135	0,40	0,34
Butil Cellosolve	171	0,10	0,13
Ciclohexanol	160	0,09	0,11

O considerare a definiției punctului de fierbere și a ecuației Clausius-Clapeyron cu privire la presiunea de vapor și temperatură, arată că punctul de fierbere nu poate da o indicație asupra vitezei de evaporare a lichidelor la aceeași temperatură, în mod obișnuit temperatura camerei. Ecuația Clausius-Clapeyron include ca termen căldura de evaporare, termen care variază mult de

la un compus la altul. Pe de altă parte, presiunea de vapor este legată de viteza de evaporare la aceeași temperatură. Presiunea de vapor este expresia numărului moleculelor substanțelor care pot învinge forțele de atracție ce operează la suprafața lichidului și scapă în faza gazoasă. Dacă presiunea de vapor p este înmulțită cu greutatea moleculară M , se obține o relație care este mult mai aproape de viteza de evaporare, decît o are punctul de fierbere. Valorile calculate din tabelul 4.7., coloana vitezei de evaporare calculată, s-au obținut după formula

$$pM/p_0M_0$$

unde p_0 și M_0 sînt presiunea de vapor și greutatea moleculară a acetatului de butil. Se constată că valorile calculate sînt apropiate de valorile găsite.

Discuția de mai sus și relația dintre presiunea de vapori și viteza de evaporare este valabilă numai în cazul evaporării dintr-o fază lichidă formată dintr-un singur individ chimic.

În general, moleculele mici, se evaporă mai repede decât moleculele mari. În cazul lichidelor nepolare, ca de exemplu hidrocarburile alifatice, moleculele există ca indivizi, dar în multe lichide polare, moleculele sînt puternic asociate datorită existenței forțelor de valență secundare. Asocierea duce la creșterea mărimii lor, astfel că viteza de evaporare va fi întîrziată. Gradul de asociere scade pe măsură ce crește temperatura, iar la punctul de fierbere, asociația este practic zero. Din acest motiv, două lichide pot avea puncte de fierbere identice, dar dacă unul este puternic asociat și celălalt nu, vitezele lor de evaporare la temperatura camerei, vor fi diferite.

În cazul unui amestec a doi solvenți, situația este mult mai complicată și pot apare cazuri speciale. Dacă unul din solvenți este polar și celălalt nepolar, gradul de asociere în amestec poate fi total diferit de cel din componenții originali. Punctul de fierbere va fi atins la o temperatură mai scăzută sau mai ridicată, depinzînd de direcția de schimbare a asociației. Viteza de evaporare la temperatura camerei va fi de asemenea diferită pentru aceste amestecuri. În plus, faza lichidă constă dintr-o soluție a unui polimer în cazul lacurilor și a vopselelor, ceea ce face și mai grea tratarea sistemului din punct de vedere teoretic. Un factor important este că fricțiunea internă în faza lichidă crește continuu pe măsură ce solventul se evaporă. Difuzia componentilor volatili înspre suprafață are loc tot mai încet, pînă cînd devine viteza determinantă în procesul de evaporare.

Hansen[14] studiind factorii ce afectează evaporarea solventului din pelicule formate de polimeri a găsit că evaporarea are loc în două faze. Prima este caracterizată prin pierderea de solvent, controlată de rezistența stratului în mișcare. A doua este caracterizată prin pierderea solventului care este controlată de rezistența difuziei interne. Hansen a prezentat o serie de date experimentale care dovedesc că solvenții ce au molecule mari vor fi reținuți mai mult decât cei cu molecule mici și lineare.

Trece un timp destul de îndelungat înainte ca ultimele rezidii de componente volatile să fi părăsit pelicula. În unele cazuri, complexul de solvatare dintre polimer și solvent poate fi atît de stabil că numai după o creștere a temperaturii se poate elimina solventul în întregime.

4.5.2. Efectul solventului volatil asupra proprietăților peliculei

Cînd o peliculă organică este aplicată ca o soluție într-un solvent volatil, proprietățile fizice ale filmului uscat pot fi influențate considerabil de către proprietățile solventului. Această constatare se referă în mod particular la acoperirile care se usucă prin evaporare simplă. Cu toate acestea, și peliculele care se usucă prin reacții chimice, sînt influențate mai mult sau mai puțin de compoziția solventului.

Schimbarea consistenței acoperirii organice pe măsură uscării este o funcție a vitezei de evaporare a solventului și a puterii de dizolvare. Dacă solventul se evaporă foarte repede, va avea loc o diferență foarte mare în concentrația solventului între baza peliculei și partea superioară a ei. Acest lucru poate cauza formarea unor bule sau bășici la evaporarea finală a sol-

ventului. Se pot produce de asemenea striuri, care vor duce la o slăbire a peliculei complet uscate. Moleculele mari din liant nu vor avea posibilitatea de a se alinia într-o poziție favorabilă, pentru a obține maximul de rezistență a peliculei dacă solventul se va evapora prea repede.

Liantul unui produs pelicologen este un amestec a unor polimeri, rășini și plastifianți, iar partea volatilă este un amestec a unor solvenți, solvenți latenți sau diluați. Raportul dintre amestecul de solvenți se schimbă pe măsură ce pelicula se usucă datorită evaporării rapide a componentilor cu puncte de fierbere mai scăzute. Dacă ultimul material volatil nu este un solvent pentru polimer, el poate precipita polimerul.

Abilitatea peliculei de a curge sau de a se întinde pe o suprafață dată depinde de proprietățile intrinseci de curgere ale liantului, caracterul solventului și concentrația pigmentului. Vopselele fabricate pe bază de uleiuri sicativate nu curg bine, respectiv rămân distinct urmele lăsate de pensulă la suprafața filmului uscat. Emailurile realizate din lianți polimerici și cu o concentrație scăzută de pigmenti curg bine și formează suprafețe întinse. Cu toate acestea, dacă aceste materiale sînt aplicate prin pulverizare și se folosește un solvent puternic volatil, ele se pot usca cu o suprafață neregulată sau cu aspect de *coajă de portocală*. Pierderea rapidă a solventului în timpul aplicării vopselei, va mări consistența acesteia, așa încît aceasta nu va curge, respectiv nu se va întinde pe substrat în mod corespunzător. Dacă se obține o suprafață cu aspect de coajă de portocală, acesta va avea un luciu inferior. Reducerea acestui efect poate fi realizat prin stabilirea unui raport corect al vitezei de evaporare, a puterii de solubilizare adecvate și folosind o instalație de pulverizare corespunzătoare.

4.6. SOLVENȚI TIPICI

4.6.1. Generalități

Din punct de vedere tehnic, solvenții și diluanții pot fi clasificați în funcție de structura lor chimică.

Cele mai importante grupe sînt:

1. Hidrocarburi.
2. Alcoolii.
3. Esteri.
4. Glicoli eteri și esterii lor.
5. Cetone.
6. Nitroparafine.
7. Hidrocarburi clorurate.
8. Furani.

Date referitoare la solvenții cei mai importanți pentru acoperirile organice sînt date în tabelul 4.8.

Tabelul 4.8. Date asupra unor solvenți oxigenați și a unor hidrocarburi clorurate

	Formula	Punct de fierbere, °C	Viteza de evaporare față de acetat de butil = 1)	Viscozitate, cP 20°C	Densitate 20/20°C	Punct de inflamabilitate, °C
<i>Alcooli</i>						
Metanol	CH ₃ OH	64–65	6,1	0,59	0,79	6,5
Etanol	C ₂ H ₅ OH	77–79	3,4	1,22	0,81	14
Izopropanol	(CH ₃) ₂ CHOH	81–83	3,0	2,41	0,79	12
n-Propanol	C ₃ H ₇ OH	96–99	1,1	2,27	0,81	22
n-Butanol	C ₄ H ₉ OH	115–118	0,45	2,96	0,81	34
Amilalcol	C ₅ H ₁₁ OH	128–132	0,45	3,7	0,81	40
Ciclohexanol	C ₆ H ₁₁ OH	158–168	0,1	5,6	0,95	66
<i>Esteri</i>						
Acetat de etil	CH ₃ COOC ₂ H ₅	77	6	0,44	0,91	–3
n-Butilacetat	CH ₃ COOC ₄ H ₉	127	1,0	0,74	0,88	24
Acetat de izobutil	CH ₃ COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	118	1,7	0,7	0,87	17
Acetat de amil	CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	120–145	0,6	0,9	0,87–0,88	30
Lactat de etil	CH ₃ CH(OH)COOC ₂ H ₅	154	0,2	2,5	1,03	48
<i>Glicoli eteri</i>						
Etilenglicol monometileter	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	125	0,5	1,72	0,97	39
Etilenglicol monoetileter	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OH	135	0,3	2,05	0,93	40
Etilenglicol mono-n-butileter	C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₂ OH	171	0,1	6,42	0,90	60
Dietilenglicol monometileter	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	194	<0,1	3,87	1,03	93
Dietilenglicol monoetileter	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	202	<0,01	4,3	1,0	93
<i>Cetone</i>						
Acetonă	CH ₃ COCH ₃	56	~10	0,35	0,79	–17
Metiletilcetonă	CH ₃ COC ₂ H ₅	80	5,7	0,42	0,81	–5
Metilizobutylcetonă	CH ₃ COCH ₂ CH(CH ₃) ₂	116	1,7	0,59	0,80	14
Ciclohexanonă	C ₆ H ₁₀ CO	157	0,23	2,2	0,95	44
Diacetonolcool	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂ COCH ₃	166	0,14	3,2	0,94	52
<i>Hidrocarburi</i>						
n-Hexani	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃					
n-Heptani	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃					
n-Octan	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃					
Ciclohexan	C ₆ H ₁₂					
Benzen	C ₆ H ₆	80	6,3			–11
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	110	2,4			4
Xilen	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	139	0,36			29

4.6.2. Solvenți hidrocarbonați

4.6.2.1. Compoziție

Solvenții hidrocarbonați pot fi clasificați chimic în patru grupe principale:

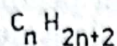
1. *Alifate*, hidrocarburi saturate lineare sau ramificate.
2. *Naftene*, hidrocarburi saturate ciclice cu sau fără ramificații alchilice laterale.

3. *Aromate*, hidrocarburi ciclice avînd ca structuri inele benzenice.

4. *Terpene*, hidrocarburi ciclice nesaturate cu formula generală $C_{10}H_{16}$.

Solvenții hidrocarburați sînt de obicei amestecuri de produse asemănătoare, respectiv izomerii acestora. În fig. 4.7. se prezintă structurile hidrocarburilor tipice, cu punctele de fierbere ale substanțelor pure.

ALIFATE



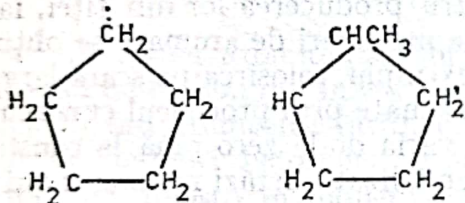
n-hexan $CH_3 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3$ 68,7

2-metilpentan $CH_3 CH_2 CH_2 \underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH} CH_3$ 60,3

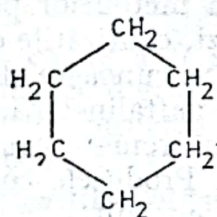
2,2-dimetilbutan $CH_3 CH_2 - \underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{\overset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{C}} - CH_3$ 49,7

n-hexadecan $CH_3 (CH_2)_{14} CH_3$ 280

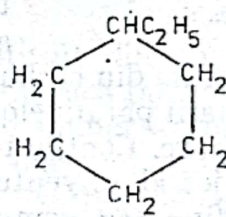
NAFTENE



Ciclopentan 49,5
1,3 Dimetil
Ciclopentan 90,9

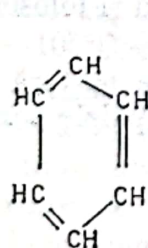


Ciclohexan 80,8

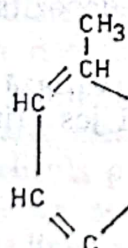


Etilciclohexan 131,8

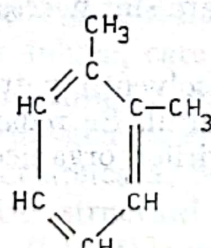
AROMATE



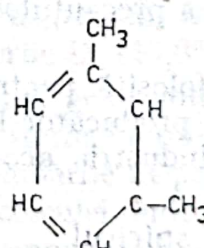
Benzen 80



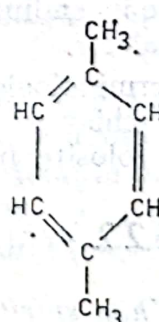
Toluen 111



o-Xilen 144



m-Xilen 139



p-Xilen 138

Fig. 4.7. Hidrocarburi alifaticе, naftenice, aromatice și terpenice.

Punctele de fierbere cresc odată cu creșterea greutatei moleculare într-o serie dată, efectul structurii moleculare fiind reprezentat pentru primii trei compuși în fig. 4.7. Ei sînt izomeri ai hexanului și din acest motiv au aceeași

compoziție și greutate moleculară, dar punctele de fierbere descresc cu reducerea lanțului carbonic principal. Creșterea punctului de fierbere al hidrocarburilor normale saturate sau alcani este prezentată în fig. 4.8.

Alcanii liniari, conținând de la 5 la 6 atomi de carbon în lanțul hidrocarbonic, sînt lichide la temperatura camerei. Ceara de parafină conține de la 18 la 25 de atomi de carbon pentru fiecare lanț, polietilena conține mai multe sute de carboni. Această temă a fost discutată în cap. 1. cu privire la forțele secundare de valență, la lungimea lanțului și la efectul acestora asupra proprietăților fizice.

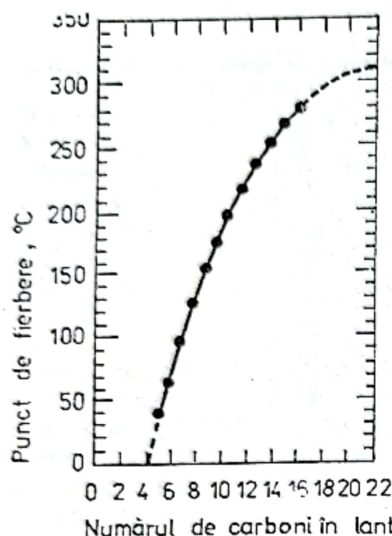


Fig. 4.8. Creșterea punctului de fierbere odată cu lungimea lanțului pentru n-alcani.

Solvenții cuprinși în grupele 1—3 se găsesc în țiței. Unele tipuri de țiței sînt bogate în parafine, de exemplu, cele din Pennsylvania și Irak, altele sînt bogate în naftene, ca cele din URSS, Venezuela și Kuwait. Se obțin cantități foarte mari de solvenți petrolieri prin rafinarea și distilarea fracționată a țițeiului.

Aromatele cu greutate moleculară redusă, benzen, toluen și xilen, au fost obținute pînă acum cîteva decenii exclusiv din cărbune. Creșterea cererii, în special pentru primele două hidrocarburi, ca materii prime pentru industria chimică, a stimulat cercetarea metodelor pentru producerea lor din țiței, iar astăzi, cantitățile cele mai mari de aromate se obțin din petrol și nu din cărbune. Se cunoaște, de exemplu, folosirea pe scară largă a transformării parafinelor și naftalinelor în aromate prin procedeul cunoscut de aromatizare. Conținutul în aromate poate varia de la zero pînă la constituentul major al solventului. Produsele comercializate astăzi nu mai conțin practic olefine sau compuși cu sulf.

În folosirea practică a solvenților, există trei proprietăți importante imediate: (1) *limita de fierbere*, care dă o idee asupra volatilității, (2) *conținutul în aromate*, care are o influență asupra puterii de solubilizare, și (3) *punctul de inflamabilitate*, care are importanță din punct de vedere al pericolului de incendiu și a precauțiilor care sînt necesare în depozitarea și folosirea materialelor.

Terminologia folosită pentru solvenții petrolieri variază de la țară la țară și chiar de la producător la altul. Se redau mai jos principalele sortimente folosite în industria acoperirilor organice.

4.6.2.2. White spiritul

White spiritul este un termen acceptat în țările anglo-saxone și folosit și în România pentru o fracțiune petrolieră intermediară între benzină și cherosină, care are o limită de fierbere de 150—200°C. Unele specificații pentru tipuri de white spirit cu conținut variabil de aromate sînt prezentate în tabelul 4.8. Produse asemănătoare au primit denumiri ca spirt de petrol sau spirt mineral.

White spiritul dezodorizat, larg folosit în industria de pelicologene, este format din hidrocarburi parafinice normale, dar în special din izoparafine

care au un miros foarte scăzut. Astfel izoparafinele cu o greutate moleculară în limita C_9-C_{12} au un miros, comparabil cu a apei distilate. Izoparafinele cu o greutate moleculară mai redusă prezintă un miros slab. Naftenele și alchil naftenele, care fac parte din compoziția white spiritului, posedă un miros definit, care variază de la unul puternic pentru naftenele pure la un miros mai slab pentru ciclo-pentanii și ciclohexanii puternic substituiți. Astfel, nu este posibilă obținerea unor solvenți fără miros care conțin cantități apreciabile de naftene. Cu toate acestea, așa numitul „white spirit dezodorizat” este totuși un amestec între parafine, naftene și alchilnaftene.

Tabelul 4.9 Caracteristici principale pentru solvenți hidrocarbonați

White spirit	Conținut redus de aro-mate	Conținut ridicat de aro-mate	80% Aromate	Dezodorizat
Densitate, 15,5°C	0,78	0,82	0,86	0,76
Distilare, °C				
Punct inițial fierbere	152°	145°	152°	180°
10% obținut la	159°	153°	—	183°
50% obținut la	168°	163°	—	186°
Punct final fierbere	194°	193°	200°	205°
Conținut de aromate, % vol.	15	45	80 min	0
Valoare K.B.	35	55	55	25
Punct inflamabilitate (Abel)°C	34min	32min.	39min.	52 min.

4.6.2.3. Solvenți aromatici

Abilitatea atomului de hidrogen de a fi substituit din poziția sa din atomul de carbon din inelul aromatic cu o grupă parafinică (alchil), naftenică (naftil) sau aromatică (aril), duce la obținerea unui număr aproape nelimitat de derivați benzenici. Alchilbenzenii sînt cei mai importanți derivați aromatici folosiți în industria acoperirilor organice. Astfel, tolueul și xileul își găsesc pe larg folosirea ca diluanți pentru lacuri și vopsele, datorită proprietăților lor foarte bune de dizolvare.

Aromatele, datorită formării unor amestecuri azeotrope, fierb la limite de temperaturi mai scăzute, decît fierb indivizii puri respectivi. De exemplu, un solvent aromatic cu un conținut ridicat de toluen, fierbe în limitele de 90–105°C, spre deosebire de toluen, care fierbe la 110,6°C.

Alchilbenzenii au însă un miros înțepător și penetrant. Nucleul aromatic este cauza acestui efect lacrimogen care se simte în timpul evaporării solventului din pelicula proaspăt aplicată. Schimbările în proprietățile de solubilizare pe măsura schimbării structurii moleculei hidrocarburii, respectiv de la un compus liniar saturat (hexan) la un compus ciclic saturat (ciclohexan) la un compus aromatic (benzen) sînt prezentate în fig. 4.9.

Concentrarea structurii moleculare duce la creșterea ușoară a punctului de fierbere și la scăderea greutății moleculare, datorită numărului atomilor de hidrogen. Cea mai importantă schimbare este creșterea puterii de dizolvare. În această privință, puterea cea mai ridicată o au aromatele și alchil-aromatele, valori intermediare prezintă naftenele și alchil naftenele, iar parafinele și izoparafinele sînt cele mai slabe. În ce privește mirosul, scara mirosului este chiar inversă. Aceste observații se pot vedea în fig. 4.10.

Exemple de solvenți cu un conținut ridicat de arome, de origine petrolieră sînt redată în tabelul 4.10., care cuprinde două produse ale lui Esso Petroleum, cunoscute sub denumirea de Solvesso 100 și Solvesso 150. Primul conține 90% amestec de metiletibenzen și trimetilbenzen, în timp ce Sol-

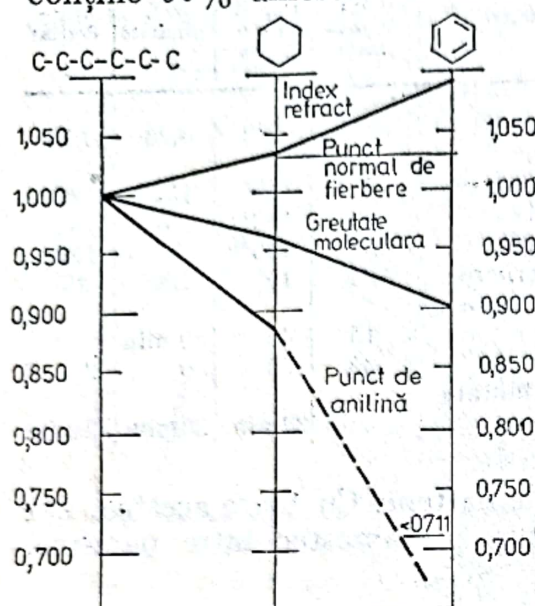


Fig. 4.9. Variații ale unor proprietăți fizice odată cu schimbarea structurii moleculare ale hidrocarburilor ce conțin șase atomi de carbon.

Solvesso 100 și 150 pot fi amestecate cu solvenți alifatici în orice proporție pentru a se obține o viteză de evaporare de tipul lui Solvesso, dar cu o putere de dizolvare mai scăzută. O formulare corespunzătoare, avînd valori KB dorite, poate fi realizată folosind graficul de amestec prezentat în fig. 4.11.

vesso 150 este format din hidrocarburi aromatice în domeniul C_{10} și C_{11} , și anume dimetiletul și tetrametil benzeni. În funcție de originea lor, ele pot conține cantități mai mari sau mai mici de compuși cu duble legături, ca de exemplu metilinden sau naftalene, care sînt solvenți mai puternici decît cele cu un singur inel aromatic. Ambele tipuri de solvenți Solvesso conțin cantități mici de parafine și naftene, dar aceste hidrocarburi de putere slabă de dizolvare și avînd puncte de fierbere reduse, vor părăsi mai repede filmul în primele faze ale uscării, un lucru important pentru luciul și proprietățile de curgere (întindere) a emailurilor cu uscare la cuptor.

Prezența unui număr mare de catene laterale în hidrocarbura aromatică duce la o eliminare completă a proprietăților toxice, care sînt atît de pregnante la benzen.

Tabelul 4.10. Proprietăți tipice ale unor solvenți reprezentativi fabricați de Esso

	ALIFATE					AROMATE	
	Solvent ESSO					SOL-VESSO	SOL-VESSO
	95/115	110/140	135/180	155/180	145/100	100	150
Densitate, 15,5°C	0,725	0,733	0,770	0,774	0,775	0,872	0,892
Distilare, °C							
Punct inițial	96°	118°	135°	156°	145°	160°	188°
50% distilat	101°	126°	161°	169°	170°	165°	193°
Punct final	113°	141°	180°	187°	199°	181°	214°
Aromate, %vol	10,	9,5	18,	18,	18,	98	97
Valoare KB	36,2	34,4	39,	38	37	91	90
Inflamabilitate °C	<21	<21	30	40	34	44	66

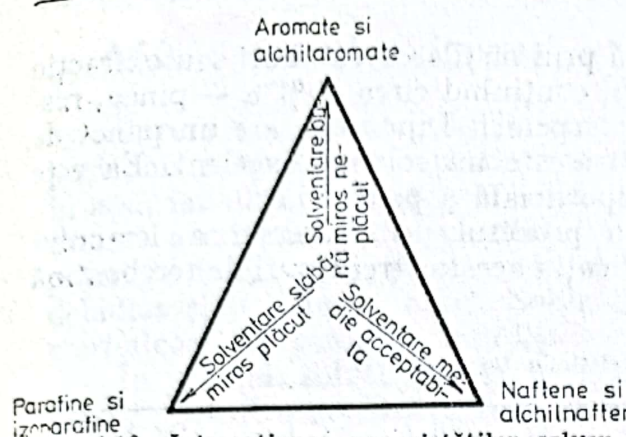


Fig. 4.10. Interacțiunea proprietăților solvenților parafinici, naftenici și aromatici.

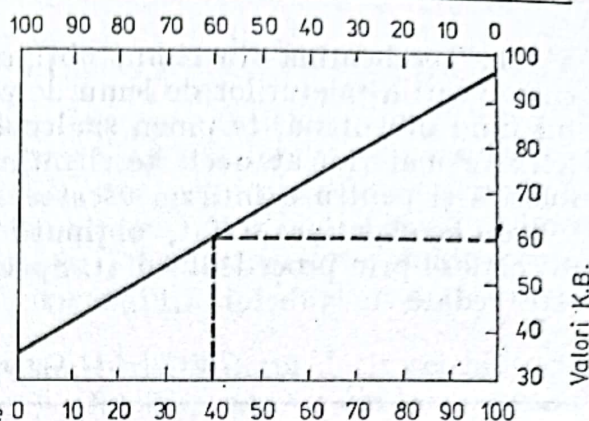


Fig. 4.11. Grafic pentru formularea amestecurilor de aromate și alifate având valori KB dorite.

4.6.2.4. Solvenți din cărbuni

În timpul distilării gudronului din cărbuni, se obțin o serie de hidrocarburi aromatice, în majoritate fiind benzen, toluen și cei trei izomeri ai xilenui. În tabelul 4.11 se redau date asupra unor fracțiuni pure a acestor hidrocarburi.

Tabelul 4.11. Date asupra unor solvenți puri aromatici

	Formula	Punct de fierbere °C	Viteza de evaporare (față de acetat de butil = 1)	Valoare KB	Punct de inflamabilitate, °C	Densitate 15,5/15,5°C
Benzen	C_6H_6	80	6,3	107	-11	0,88
Toluen	$C_6H_5CH_3$	110	2,4	105	7	0,87
Xilen	$C_6H_4(CH_3)_2$	139	0,63	92	27	0,87

Benzenul ca solvent și diluant are dezavantajul unei volatilități foarte ridicată, a unui punct de inflamabilitate foarte redus și a unei toxicități pronunțate. Ultima proprietate a dus pur și simplu la dispariția benzenului ca solvent în industria de lacuri și vopsele. Următorul omolog, toluenul este mult mai puțin toxic decât benzenul, are o viteză de evaporare mult mai folositoare pentru majoritatea scopurilor și se folosește ca diluant în lacurile pe bază de nitroceluloză și polimerii vinilici și ca solvent pentru alte tipuri de rășini sintetice.

4.6.2.5. Terebentina

Acest solvent a fost folosit în trecut în industria de lacuri și vopsele, fiind apoi înlocuit cu hidrocarburi petroliere. Ea conține un amestec de terpenă cu formula generală $C_{10}H_{16}$, având un miros caracteristic, majoritatea distilând între 150—180°C. Solvenții cei mai frecvenți utilizați din această categorie sînt:

a. Terebentina balsam, obținută prin distilarea cu vapori a uleiului de pin, rezultat din suc de conifere, conținând circa 60—65% α — pinen și 30—35% β — pinen.

b. Terebentina din lemn, obținută prin distilarea cu aburi sau extracție cu solvenți a tăieturilor de lemn de pin, conținând circa 80% α — pinen, restul fiind dipentenă, terpinen și alcooli terpenici. Dipentenă are un punct de fierbere mai ridicat decât terebentina și este un solvent excelent. Ea este folosită și pentru a întârzia uscarea superficială a peliculei.

c. Terebentina sulfat, obținută în procesul de conversie a lemnului în celuloză prin procedeul sulfat. Specificația acestor trei tipuri de terebentină este redată în tabelul 4.12.

Tabelul 4.12 Caracteristicile terebentinei

	Tip 1		Tip 2		Tip 3	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.
Densitate, 15,5/15,5 g/ml	0,862	0,872	0,859	0,875	0,860	0,870
N _D ²⁰	1,469	1,478	1,463	1,483	1,463	1,483
Distilare						
% vol. sub 170°	87	—	70	—	96	—
% vol. sub 180°C	—	—	90	—	—	—
Rezidu% vol.	—	11	—	16	—	16
Punct inflamabilitate, °C	32	—	—	—	32	—

Tip 1: Terebentina din ulei sau rășină de pin

Tip 2: Terebentina din distilarea lemnului

Tip 3: Terebentina sulfat.

Terebentina din ulei sau rășină de pin este cunoscută din antichitate și a fost folosită ca solvent în industria de lacuri și vopsele de câteva decenii. Înainte cu circa două zeci de ani, nu exista sortiment de vopsea care să nu conțină drept solvent terebentină, mirosul specific al acesteia fiind o garanție a calității produsului.

Introducerea solvenților petrolieri în industria acoperirilor organice a dus la scăderea folosirii terebentinei aproape în totalitate. Această înlocuire a avut la bază rațiuni economice, dar și de protecția împotriva unor eczeme pe piele ce pot apărea la contactul prelungit cu terebentina.

Unele studii arată că terebentina accelerează uscarea peliculei în procesul de uscare. Acest fenomen este cauzat probabil de acțiunea hidroperoxidilor care se formează în timpul oxidării cu aer a terebentinei. Această auto-oxidare este asociată cu activarea atomilor de hidrogen în poziția α a dublelor legături din moleculele de terpene. Efectul de accelerare al terebentinei este însă neimportant și variabil, fiind funcție de durata contactului cu aerul a terebentinei în timpul depozitării sale.

Dipentenă este obținută prin fracționarea terebentinei din lemn. Produsul comercial are o limită de fierbere de 170—190°C, deci ceva mai ridicată decât a terebentinei, și are o putere foarte bună de dizolvare. Având un efect de inhibare al uscării uleiurilor sicative, dipentenă și-a găsit folosire ca *agent antipiele* în vopselele ce conțin uleiuri sicative.

Uleiul de pin se obține ca o fracțiune în timpul rafinării terpeninei din lemn și din vaporii formați în procesul de descompunere a lemnului în procesul sulfat. Limitele de fierbere sînt de 190—200°C, fiind un amestec complex, avînd drept conținut principal alcooli terpenici. Este un solvent excelent prezintă proprietăți antipiele și împiedică formarea spumei.

4.6.3. Solvenți oxigenați

Spre deosebire de hidrocarburile nepolare, solvenții oxigenați sînt compuși polari. Mulți solvenți din această grupă au o solubilitate considerabilă în apă, iar alții sînt complet solubili, cum este cazul alcoolilor inferiori. Ca urmare a criteriului de polaritate, ei sînt solvenți mai buni pentru polimeri polari ca de exemplu, șelac, esteri ai celulozei, rășini ureo și melamino-formaldehidice și polimeri vinilici. Solvenții oxigenați sînt alcooli, esteri, cetone, eteri-alcooli și compuși înrudiți.

În general, solvenții oxigenați sînt mult mai scumpi decît cei hidrocarbonați și pentru a reduce prețul de cost se folosesc, atunci cînd este posibil, amestecuri cu solvenți hidrocarbonați. Selacul este solubil în alcool, dar partea de ceruri este solubilă în hidrocarburi, ceea ce permite folosirea unui amestec adecvat. Etilceluloza este solubilă atît în alcool cît și în toluen, dar viscozitatea minimă este dată de un amestec de alcool și toluen. Un alt exemplu este folosirea unui amestec în fabricarea lacurilor pe bază de nitroceluloză. Nitroceluloza solubilă poate fi dizolvată în esteri și cetone, dar este insolubilă în alcooli. Cu toate acestea, un amestec de ester și alcool este de multe ori un solvent mai bun decît esterul singur. Esterii sînt cunoscuți ca solvenți adevărați, iar alcoolii ca solvenți latenți. În plus, se pot adăuga cantități considerabile de hidrocarburi ca solvenți pentru lacuri, reducînd astfel prețul de cost.

Solvenții oxigenați se cunosc de mult timp în chimia organică și nu au fost folosiți în industria de lacuri și vopsele, cînd aceasta a fost dominată de nitroceluloză, dar odată cu apariția unor noi tipuri de polimeri, importanța lor a început să crească din an în an. Structura chimică a lor este redată în tabelul 4.13

4.6.3.1. Alcooli

Metanolul este un solvent foarte bun pentru rășini, uleiuri, dizolvînd chiar nitroceluloza, dar datorită toxicității sale ridicate nu se poate folosi decît în proporție redusă în amestecul de solvenți. Metanolul este miscibil cu majoritatea solvenților și diluanților, de asemenea miscibil cu apa și din contră prezintă și miscibilitate limitată cu benzina. În general, nu se folosește mai mult de 10% metanol în compoziția lacurilor și a vopselelor.

Etanolul este cel mai folosit alcool în industria acoperirilor organice, de la produsele speciale destinate industriei alimentare, cernelurilor poligrafice pînă la industria de mobilă, care folosește soluții alcoolice de șelac sau polimeri ureo sau melamino-formaldehidici policondenșați în prezența de acizi sulfonici. Alcoolul etilic este întrebuințat într-o serie de produse auxiliare ale industriei de peliculogene, decapanți, agenți de pasivizare și fosfatare, diluanți, agenți de umectare și stabilizare a nitrocelulozei etc.

Izopropanolul este un solvent mai bun decît alcoolul etilic pentru uleiuri vegetale, grăsimi, rășini naturale și sintetice. Datorită lipsei aproape complete a mirosului, este folosit în special pentru fabricarea lacurilor pentru păr pentru unghii și în alte produse cosmetice.

Propanolul prezintă proprietățile poziției sale dintre etanol și butanol. În lacurile pe bază de nitroceluloză și în cele pe bază de spirt, alcoolul pro-

ilic prezintă avantajul unui miros mai slab și a unei evaporări mai lente, totodată avantajul formării unui amestec binar cu apa, asemănător cu cel pe care îl formează butanolul cu apa, astfel eliminându-se albirea peliculei la o umiditate relativă ridicată. În plus, permite o mai bună compatibilitate în lacurile pe bază de nitroceluloză cu hidrocarburile alifatice, datorită catenei hidrocarbonate mai mari.

Butanolul prezintă tață de alcool etilic un miros respingător, asemănător cu alcoolul amilic, dar nu chiar atât de pătrunzător. Este un solvent bun al rășinilor sintetice, nu solvă nitroceluloza, dar este unul din cele mai importante adaosuri în fabricarea lacurilor pe bază de nitroceluloză. Butanolul reduce viscozitatea lacurilor alchidice, îmbunătățește proprietatea de pensulare și de întindere a vopselelor. În plus, butanolul împiedică mătuirea, respectiv albirea peliculei la uscare, în special în cazul lacurilor pe bază de nitroceluloză ce conțin fie cantități prea mari de diluanți, fie de solvenți volatili. În cazul lacurilor pe bază de spirt, prezența butanolului împiedică formarea valurilor din peliculă.

Izobutanolul, are un timp de evaporare înjumătățit față de acela al *n*-butanolului și din acest motiv nu conferă aceeași proprietate de întindere. Posibilitățile sale de folosire sînt asemănătoare cu cele ale propanolului. În ceea ce privește mirosul, izobutanolul este mai acceptabil decît *n*-butanolul.

Diacetonalcoolul are o putere de dizolvare, atât pentru nitroceluloză, acetilceluloză, cît și pentru alte tipuri de rășini sintetice.

Greutate specifică 20°C — 0,93

Limite de fierbere 155—165°C

Punct inflamabil +45°C

Viteza de evaporare 147

(eter = 1)

Ciclohexanolul, obținut prin hidrogenarea fenolului, are un miros specific, are viscozitate mai ridicată, o viteză de evaporare mai redusă și o putere de dizolvare mai ridicată, dar nu pentru nitroceluloză.

Greutate specifică 20°C—0,945

Limite de fierbere 155—165°C

Punct inflamabil 68°C

Metilciclohexanolul are proprietăți asemănătoare ciclohexanolului, fiind întrebuințat în aceleași scopuri.

4.6.3.2. Esteri

Datorită puterii ridicate de dizolvare, acetații sînt cei mai importanți solvenți folosiți pentru acoperiri organice, în special pentru nitroceluloză, polimeri vinilici, acrilici etc.

Acetatul de etil este unul dintre cei mai întrebuințați solvenți pentru peliculele pe bază de nitroceluloză, clor-cauciuc, polistiren, poliacetat de vinil, polimetacrilat de metil etc. Soluțiile de nitroceluloză în acetat de etil au

la aceeași concentrație numai o treime din viscozitatea soluțiilor în acetat de butil și o cincime față de cele în acetat de amil.

Acetatul de propil se situează ca proprietăți și comportare între acetatul de etil și acetatul de butil, deci un solvent mai ușor decât acetatul de butil, dar nu în aceeași măsură ca acetatul de etil. Proprietățile sale sînt asemănătoare unui amestec în proporție de 1:1 a celor doi solvenți menționați. Mirosul plăcut și gradul de evaporare mai ridicat decât al acetatului de butil, sînt avantajoase în fabricarea lacurilor necesare materialelor ce intră în contact cu produse alimentare, ca de ex. folii de aluminiu, lacuri pentru carton și hîrtie, unde este necesară o uscare rapidă la temperatură scăzută și inexistența unui miros neplăcut. Spre deosebire, lacurile fabricate pe baza unui amestec format din acetat de etil și acetat de butil, în afară de mirosul neplăcut, au tendința de albire la o umiditate relativă mai ridicată.

Acetatul de izopropil este mai puțin influențat de umiditatea relativă a atmosferei ca acetatul de etil și necesită din acest motiv adaosuri mai mici de alți solvenți pentru a se obține pelicule clare.

Acetatul de butil este un solvent asemănător cu acetona, pe care poate să o înlocuiască în multe formulări. Dizolvă bine acetatul de celuloză, nitroceluloza, alte tipuri de rășini etc. Viteza de evaporare este asemănătoare cu aceea a acetonei. Se folosește de obicei împreună cu alți solvenți și în special cu acetat de etil.

Acetatul de izobutil se deosebește printr-un miros mai puțin înțepător și printr-o mai bună solubilitate în apă față de acetatul de butil și îl poate înlocui în majoritatea formulărilor de peliculogene.

Acetatul de amil este cel mai vechi solvent al nitrocelulozei, dar datorită concurenței apărută odată cu fabricarea acetatului de butil la un preț de cost mult mai scăzut, astăzi nu se mai întrebuintează aproape de loc.

Propionatul de butil cu un miros specific de fructe conferă o volatilitate ceva mai redusă decât a acetatului de butil și se adaugă pentru o mai bună întindere a peliculei și pentru îmbunătățirea luciului.

Lactatul de etil are o viteză de evaporare mai scăzută cu miros de ester și se adaugă pentru a îmbunătăți curgerea pe suprafață și întindere.

Esterul butilic al acidului glicolic (Ester GB), datorită volatilității scăzute se folosește numai în cantități reduse în lacuri pe bază de nitroceluloză, circa 3—5% deși au un miros foarte slab esteric, dar se folosește în aproape majoritatea peliculelor pe bază de rășini sintetice, în proporție de 1—2%, pentru reducerea vîcozității și pentru împiedicare formării peliculelor la suprafața produselor.

Metoxibutilacetatul (BUTOXIL) are un miros foarte slab și diferă de acetatul de butil printr-un grad de evaporare mult mai redus. Viteza de evaporare este asemănătoare cu a lactatului de etil. Butoxilul dizolvă nitroceluloza, clorcauciucul și o serie de rășini fenolice și alchidice. Lacurile pe bază de butoxil se pot dilua într-o măsură ridicată. Se folosește în special pentru aplicarea lacurilor pe bază de nitroceluloză aplicate cu pensula și în mașini de turnat. În cazul produselor aplicate prin pulverizare, se adaugă cca. 5—10% la total solvenți, pentru realizarea unei întinderi a peliculei.

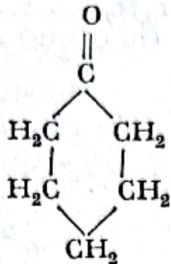
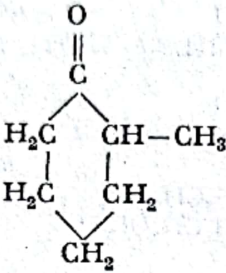
Tabelul 4.13 Structura chimică a unor solvenți oxigenați

Nr. crt.	Denumirea	Formula	Punct de fierbere °C	Punct de inflama-bilitate, °C	Volatilitate față de eter = 1
0	1	2	3	4	5
ALCOOLI					
1.	Metanol	CH_3OH	64	6	610*
2.	Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78	14	8,3
3.	Propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	97	15	11,1
4.	Izopropanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CHOH} \end{array}$	82	12	21,0
5.	Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	117	35	33
6.	Izobutanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CHCH}_2\text{OH} \end{array}$	107	25	24
7.	Butanol sec.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	99	24	20
8.	Diacetonalcool	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{CH}_2\text{CCH}_3 \\ \diagup \quad \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \quad \text{O} \end{array}$	166	54	147
9.	Ciclohexanol	$\begin{array}{c} \text{CHOH} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$	161	68	400
10.	Diizobutilcarbinol (2,6 dimetil-4 heptanol)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	175—180	72	—
GLICOLI					
1.	Etilenglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	197	118	—
2.	Propilenglicol (1,2 propandiol)	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	188	107	—
3.	Trietilenglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCm}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Cm}_2\text{OH}$	278	166	—
ESTERI					
1.	Acetat de metil	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	56	—13	2,2
2.	Acetat de etil	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	72	—5	2,9
3.	Acetat de propil	$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	102	14	6,1
4.	Acetat de izopropil	$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	92	0	4,2
5.	Acetat de butil	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	126	23	11
6.	Acetat de izobutil	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	118	17	7,7
7.	Acetat de amil	$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	149	41	42,1
8.	3-Metoxi-butilacetat (BUTOXIL)	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	169	60	80
9.	Gliconat de butil (esterul butilic al acidului glicolic sau ESTER GB)	$\begin{array}{c} \text{COOC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	186	68	148
10.	Propionat de butil	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$	143	45	—
11.	Lactat de etil	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOC}_2\text{H}_5$	154	48	80

Tabelul 4.13 (continuare)

0	1	2	3	4	5
	ETERI				
1.	Eter etilic	$C_2H_5 - O - C_2H_5$	34	-41	3300*
2.	Eter izopropilic	$(CH_3)_2CH - O - CH(CH_3)_2$	68	-	842*
3.	Etilglicol (etilenglicol monoetileter sau CELOSOLV	$CH_2OC_2H_5$ CH_2OH	132	40	43
4.	Metilglicol (etilenglicol monometileter sau METILCELOSOLV)	CH_2OCH_3 CH_2OH	124	41	34
5.	Propilglicol (etilenglicol monopropileter sau PROPILCELOSOLV)	$CH_2OC_3H_7$ CH_2OH	-	-	-
6.	Butilglicol (etilenglicol monobutileter sau BUTLI CELOSOLV	CH_2OCH_3 CH_2OH	171	74	160
7.	Dietilenglicol	CH_2CH_2OH CH_2CH_2OH	244	124	-
8.	Etildiglicol (dietilen glicol monoetileter sau CARBITOL)	$CH_2CH_2OC_2H_5$ CH_2CH_2OH	202	99	1*
9.	Metildiglicol (dietilenglicolmonometileter sau METILCARBITOL	$CH_2CH_2OCH_3$ CH_2CH_2OH	194	93	1*
10.	Butildiglicol (dietilen glicolmonobutileter sau BUTILCARBITOL)	$CH_2CH_2OC_4H_9$ CH_2CH_2OH	230	116	1*
11.	Etilglicolacetat (CELOSOLV ACETAT)	$CH_2OC_2H_5$ CH_2OOCCH_3	156	66	52
12.	Metilglicolacetat (METILCELOSOLV-ACETAT)	CH_2OCH_3 CH_2OOCCH_3	144	60	31
13.	Etildiglicolacetat (CARBITOL ACETAT)	$CH_2CH_2OC_2H_5$ $CH_2CH_2OOCCH_3$	217	110	1*
14.	Etilenglicolmonoacetat	CH_2OOCCH_3 CH_2OH	191	102	-
15.	Etilenglicoldiacetat	CH_2OOCCH_3 CH_2OOCCH_3	190	105	-
16.	Glicolcarbonat (carbonat de etilenă)	CH_2-CH_2 O O CO	248	160	-
17.	Carbonat de propilenă	CH_3CH-CH_2 O O CO	242	132	-
	CETONE				
1.	Acetonă	CH_3COCH_3	56	-17	2,1
2.	Dietilcetona (3-pentanonă)	$C_2H_5COC_2H_5$	102	-13	-
3.	Metiletiletetona (2-butanonă)	$CH_3COC_2H_5$	80	-7	3,1

Tabelul 4.13 (continuare)

0	1	2	3	4	5
4.	Metilizobutilcetonă (hexanonă)	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	116	16	165*
5.	Ciclohexanonă		156	42	40
6.	Metilciclohexanonă (amestec izomeri)		165— 172	48	47

*) *n*-butilacetat = 100

Metilglicolacetatul (METILCELOSOLVACETAT) are un miros foarte slab, este un bun solvent pentru nitroceluloză. Solvă mult mai bine acetilceluloza decât metilglicolul (metilcelosolv).

Etilglicolacetatul (CELOSOLVACETAT) are proprietăți asemănătoare cu ale metilglicolacetatului.

4.6.3.3. Eteri

Metilglicol (METILCELOSOLV) respectiv etilenglicolmonometileter este un lichid fără miros, cu o viteză mică de evaporare, solvent bun al nitrocelulozei și a altor rășini sintetice.

Etilglicol (CELOSOLV) respectiv etilenglicol monoetileter este tot un lichid fără miros și se folosește în aceleași scopuri ca și metilglicolul.

Propilglicol (PROPILCELOSOLV), etilenglicol monopropileter se evaporă și mai greu decât solvenții menționați mai sus. Permite o diluare relativ mare cu solvenți hidrocarbonați, chiar și cu white spirit. Datorită puterii foarte mari de dizolvare a majorității rășinilor sintetice, inclusiv a nitrocelulozei, se pot obține pelicule cu corp ridicat și care se pot aplica cu pensula.

Butilglicol (BUTILCELOSOLV), etilenglicolmonobutileter are aceeași proprietate de dizolvare, dar o viteză de evaporare și mai redusă, din care cauză se folosește în special în lacurile pe bază de derivați ai cauciucului și ai polimerilor vinilici, care se aplică prin pensulare.

Metilglicolacetat (METILCELOSOLVACETAT) are un miros foarte slab, este un bun solvent pentru nitroceluloză și alte rășini sintetice.

Etilglicolacetat (CELOSOLV ACETAT) are proprietăți asemănătoare cu metilcelosolvacetatul.

4.6.3.4. Cetone

Acetona are o viteză foarte mare de evaporare și este unul din cei mai puternici solvenți. Ea dizolvă nitroceluloza și o serie de polimeri sintetici. Acetona se amestecă în proporție echivalentă cu apa, formându-se o soluție limpede. Acetona se întrebuințează în majoritatea formulelor de peliculogene realizate pe structura polimerilor de poliadiție.

Metiletilcetona are aceleași proprietăți ca și acetona de care se deosebește numai printr-o viteză de evaporare mai redusă.

Ciclohexanona și metilciclohexanona au un miros specific și sint solvenți buni pentru nitroceluloză și alte rășini sintetice. Se folosesc în special în lacuri pentru piele.

4.6.4. Hidrocarburi clorurate

Hidrocarburile clorurate sînt prezentate în tabelul 4.14. și în majoritate sînt solvenți foarte buni pentru majoritatea substanțelor organice. În general, acești solvenți nu se folosesc direct în fabricarea peliculelor, ci în compoziția decapanților și a degresanților suprafețelor ce urmează a fi vopsite. Prin adaosul lor la solvenți inflamabili se poate scădea punctul de inflamabilitate a acestora. În acest scop se întrebuințează clorura de metilen, tricloretilena și tetraclorura de carbon.

Tabelul 4.14 Solvenți clorurați

Solvent	Formula	Greutate specifică la 20°C	Limita de fierbere, °C	Flamabilitate
Clorura de metilen	CH_2Cl_2	1,325	39—41	neinflamabil
Tetraclorură de carbon	CCl_4	1,595	75—76	"
Tricloretilena	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	1,465	87—88	"
Cloroform	CHCl_3	1,489	61—62	"
Percloretilena	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	1,623	121—122	"
Clorură de metil	CH_3Cl	0,920	23—24	"
Dicloretilenă	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	1,253	83—84	"
Diclorpropilenă	$\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CH}_3$	1,155	96—97	"
Pentacloretan	$\text{CHCl}_2-\text{CCl}_3$	1,681	160—161	"

Clorura de metilen este solventul cel mai răspîdit pentru procesele de extracție, datorită punctului scăzut de fierbere, condensarea realizîndu-se foarte ușor. Este un solvent foarte bun pentru clorcauciuc, policlorura de vinil, poliacetat de vinil, polistiren, polivinilacetal, cauciuc și alte rășini sintetice. Clorura de metilen este neinflamabilă, dar are o acțiune fiziologică dăunătoare asupra organismului, ceea ce necesită măsuri deosebite de ventilație în zona respectivă de lucru.

Tetraclorura de carbon este un solvent neinflamabil, iar datorită puterii deosebite de dizolvare, se folosește ca agent de degresare și decapare.

Tricloretilena se folosește în industria de extracție și ca agent de degresare.

4.6.5. Nitroparafine

Cele patru nitroparafine prezentate în tabelul 4.15. se fabrică industria din anul 1941. Nitroparafinele se pot folosi ca solvenți pentru rășini vinilice, nitroceluloză, acetat de celuloză, acetobutirat de celuloză, uleiuri, grăsimi, ceruri, derivați ai cauciucului și coloranți. Acești solvenți au un miros dulce

Tabelul 4.15. Caracteristicile nitroparafinelor

Nitroparafine	Formula	Punct de fierbere °C	Presiune vapori, 20°C	Viteza de evaporare (n-butil acril = 1)	Greutate specifică 20°C,
Nitrometan	CH_3NO_2	101,2	27,8	180	1,139
Nitroetan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	114,0	15,0	145	1,052
1-Nitropropan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	131,6	7,5	100	1,003
2-Nitropropan	$\text{CH}_3\text{CHNO}_2\text{CH}_3$	120,3	12,9	124	0,992

și pot înlocui în bune condițiuni cetonele puternic mirositoare. Un alt avantaj este o puternică acțiune de dizolvare și o viteză de evaporare medie. Această ultimă caracteristică este asemănătoare cu cea a acetatului de butil, respectiv se situează între acetona și lactatul de etil.

Din punct de vedere al toxicității și al pericolului de explozie, nitroparafinele sînt comparabile cu solvenții uzuali. Sărurile uscate ale nitrometanului obținute prin acțiunea metalelor alcaline sau a aminelor sînt explozive, iar sărurile de crom și cobalt ale acetilacetonei duc la sensibilitatea la șoc a nitrometanului.

Nitroparafinele pot exista în formă tautomeră în prezența apei. Forma acidă poate cauza decolorarea care are loc în timpul unei depozitări îndelungate în ambalaje metalice în prezența apei. Acest proces poate fi inhibat prin adaos de cantități mici de fosfat de monobutil. Aciditatea redusă a nitroparafinelor poate duce la reacția acestora cu unii pigmenți organici.

În tabelul 4.16. se prezintă comportarea diferitelor rășini sintetice față de solvenții folosiți în pelculogene. Semnificația simbolurilor folosite este următoarea:

S — solubil peste 10%;

L — solubilitate redusă sau o acțiune redusă a solventului asupra solvatului;

G — absorbția solvatului urmată de gelifiere;

P — Parțial solubil sau prea puțin solubil pentru scopuri practice;

N — insolubil.

Tabelul 4.16 Solubilitatea diferitelor substanțe pelliculogene în solvent

Solvenți	Alchide grase	Alchide medii	Alchide slabe	Rășini epoxidice	Nitroceluloză	Acetat de celuloză	Triacetat de celuloză	Acetobutirat de celuloză	Etilceluloză	Polimetacrilat metil	Poliacetat de vinil	Copolimer acetat clorură de vinil	Clorocauciuc	Peliloroporen
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Acetonă	—	S	S	S	S	S	N	S	S	S	P	S	S	L
Acetat amil	—	S	S	S	S	N	N	N	S	P	S	E	S	S
Alcool amilic	—	N	L	L	—	N	N	N	S	N	L	N	N	L
Benzen	S	S	S	L	N	N	N	N	S	S	P	P	S	L
Alcool butilic	S	N	L	L	N	N	N	N	S	S	P	L	N	N
Alcool izobutilic	S	N	L	L	N	N	N	N	S	S	P	L	N	N
Alcool sec. butilic	—	N	L	L	N	N	N	N	P	S	P	L	N	N
Acetat butil	—	S	S	S	S	N	N	S	S	S	P	P	S	S
Acetat izobutil	—	S	S	S	S	N	N	S	S	S	P	P	S	S
Butildiglicol	—	—	—	—	S	—	N	N	N	N	N	N	—	—
Butilenglicol	—	—	—	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Butilglicol	—	G	S	P	L	N	N	—	N	N	S	N	—	L
Tetraclorură carbon	S	S	S	P	S	S	S	S	S	N	P	N	S	S
Cloroform	S	S	S	—	—	N	—	N	S	S	P	S	S	S
Ciclohexan	S	S	S	P	N	N	N	N	S	N	N	N	S	L
Ciclohexanol	—	S	S	P	N	N	N	N	S	L	P	N	P	—
Ciclohexanonă	—	S	S	S	S	P	N	P	S	S	S	S	S	S
Diacetonalcool	—	S	S	S	S	S	N	S	L	N	S	S	P	N
Diizobutilcarbimol	—	—	—	—	—	—	N	—	—	—	—	N	—	—
Dibutildiglicol	—	—	—	—	N	N	N	N	—	—	N	N	—	—
Eter butilic	—	—	—	—	N	N	N	N	—	—	—	N	—	—
Diizobutilcetonă	—	S	S	S	S	S	N	S	—	S	S	S	G	S
Dietilbenzen	S	S	S	P	N	N	N	N	—	N	N	N	S	S
Dietilenglicol	—	—	—	—	S	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Eter etilic	—	—	—	—	N	N	N	N	S	—	N	N	S	L
Dimetilciclohexanol	—	S	S	P	N	N	N	N	S	L	P	N	P	—

Tabelul 4.16 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Dimetilciclohexanonă	—	S	S	S	S	P	N	P	S	S	S	S	S	S
Dipentenă	S	S	S	N	N	N	N	—	—	—	—	—	S	L
Dipropilenglicol	—	—	—	N	P	N	N	N	N	—	N	N	N	N
Alcool etilic	S	N	P	L	L	N	N	N	S	S	N	N	N	N
Acetat de etil	—	S	S	S	S	P	N	S	S	S	S	S	P	S
Etilbenzen	—	S	S	P	N	N	N	N	S	—	N	N	S	S
Etildiglicol	N	N	N	P	S	N	N	P	P	N	P	N	—	N
Diclorură de etilenă	S	S	S	—	L	L	S	S	L	S	S	S	S	S
Etilenglicol	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Etilenglicoldiacetat	—	S	S	—	S	S	N	S	S	S	S	P	—	—
Etilenglicolmonoacetat	—	S	S	—	S	S	N	N	S	S	S	P	—	—
Etilglicol	S	S	S	S	S	G	N	G	S	N	N	N	N	N
Etilglicolacetat	S	S	S	S	S	G	N	G	S	S	S	L	S	S
Lactat de etil	—	S	S	P	S	S	N	S	S	S	P	N	N	—
Metanol	—	N	P	P	L	N	N	N	L	N	N	P	N	N
Metoxibutanol	—	N	P	L	L	N	N	N	—	N	N	N	—	—
Metilizobutilcarbimol	—	N	L	L	L	N	N	N	S	N	N	S	—	N
Metilizobutilcetonă	—	S	S	S	S	N	N	S	S	S	S	S	S	—
Metilciclohexanonă	—	S	S	S	S	S	N	S	S	S	S	S	S	S
Metildiglicol	—	—	—	—	N	S	N	S	P	N	—	N	N	—
Clorură de metilen	S	S	S	—	P	N	S	S	S	S	P	P	S	—
Metiletilcetonă	—	S	S	S	S	S	N	S	S	S	S	S	P	S
Metilglicol	—	—	S	P	S	S	N	S	S	N	S	N	N	—
Metilglicolacetat	—	S	S	S	S	N	S	S	S	N	S	N	S	—
Propanol	S	N	S	N	N	N	N	N	L	N	N	N	N	L
Izopropanol	—	N	S	—	N	N	N	N	L	N	N	N	N	L
Propilenglicol	—	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Solvent nafta	S	S	S	L	N	N	N	N	N	N	N	N	S	N
Toluen	S	S	S	L	N	N	N	N	S	P	P	N	S	S
Tricloretilenă	S	S	S	—	N	L	S	S	L	L	S	S	S	—
Terebentină	S	S	S	N	N	N	N	N	N	N	N	N	S	S
White spirit	S	N	N	L	N	N	N	N	N	N	N	N	N	—
Xilen	S	S	S	L	N	N	N	N	—	P	N	N	S	S

5. PLASTIFIANȚI

5.1. INTRODUCERE

Termenul de „plastifiant” este folosit pentru o varietate mare de produse, care adăugate polimerilor ce formează pelicule, realizează o creștere a flexibilității acestora. Se folosesc în acest scop trei clase principale de produse:

1. Uleiuri vegetale nesicative.
2. Monomeri cu puncte de fierbere ridicate.
3. Diverși polimeri.

Uleiuri nesicative întrebuințate ca plastifianți sînt uleiul de ricin, de rapiță și de bumbac. Aceste uleiuri se folosesc crude sau fierte, respectiv ușor polimerizate prin încălzire la 180—200°C.

Monomerii cu puncte de fierbere ridicate cuprind un număr mare de produse care au o presiune de vapori foarte scăzută, respectiv puncte de fierbere ridicate, un preț de cost relativ scăzut și sînt stabile din punct de vedere chimic. O clasă importantă de plastifianți este formată din esteri alchilici sau arilici ai acizilor bibazici, ca de exemplu ai acizilor ftalic și sebacic.

Plastifianții polimeri sînt în general polimeri nesicativi, cu masă moleculară scăzută. Tipurile cele mai folosite sînt rășinile achidice, obținute prin poliesterificarea acizilor polibazici cu alcooli polihidroxicilici, ca glicerina sau etilenglicolul. Acești poliesteri se pot folosi ca atare, sau pot fi modificați cu uleiuri nesicative.

Cantitățile cele mai mari de plastifianți se folosesc în polimerii celulozici și în rășinile vinilice. Proporția de plastifiant față de polimer variază în mare măsură cu tipul polimerului și cu caracteristicile ce se cer peliculei. Polimerii se deosebesc în mare măsură în ceea ce privește duritatea, astfel nitroceluloza este mai dură decît etilceluloza, iar policlorura de vinil este mai dură decît poliacetatul de vinil. Copolimerul clorură de vinil-acetat de vinil este un compromis, în care grupele de acetat de vinil pot fi considerate ca grupe de plastifiere interne. De asemenea, uleiurile folosite în alchidele modificate pot fi privite și ca lanțuri de plastifiere internă. În mod similar, rășinile alchidice neoxidabile care sînt folosite împreună cu rășinile aminice în peliculele reticulate la temperaturi ridicate, sînt plastifianții acestor pelicule. Cu toate acestea, termenul de „plastifiant” este în general rezervat pentru substanțele ce se adaugă polimerilor, după cum s-a arătat în primul aliniat.

Putem astfel defini următoarele: plastifianții sînt în general substanțe organice solide sau lichide cu greutate moleculară redusă și cu presiune de vapori mică, care se pot amesteca cu produse macromoleculare fără a reacționa chimic, obținîndu-se în urma acestui amestec unele proprietăți, ce se mențin pe termen lung, ca de exemplu o elasticitate mărită, o duritate redusă, adesiune mai bună etc. Această acțiune poate fi realizată printr-o dizolvare internă a polimerului sau chiar fără nici o acțiune de gonflare a acestuia.

5.2. CARACTERISTICI PRINCIPALE

Compararea proprietăților de flexibilitate pe care le conferă plastifiantii pentru același polimer, arată că ei au o eficiență aproximativ egală la temperatura camerei, dar că aceste proprietăți pot varia în limite foarte largi, dacă temperatura scade sau crește. În multe domenii de activitate se lucrează sub zero grade, astfel că atât polimerul, cât și plastifiantul trebuie să se comporte asemănător și la temperaturi scăzute. De asemenea, în cazul unor lacuri electroizolante, este necesară rezistența la temperaturi ridicate. Binelînțeles, că în ambele cazuri se folosește un polimer adecvat, dar dacă plastifiantul se descompune la variația temperaturii, este extras de ulei fierbinte sau nu funcționează la temperatură scăzută, pelicula va deveni dură și casantă în anumite condiții specifice.

De la bun început se poate constata că plastifiantul trebuie să fie compatibil cu tipul de polimer respectiv. Plastifiantul trebuie să posede o putere de dizolvare față de polimer. Această acțiune are drept consecință o mai bună retenție a plastifiantului în peliculă, în special la temperaturi joase și reduce exudarea sau migrarea lui.

Plastifiantii sînt folosiți în diverse acoperiri sau pelicule ce vin în contact cu pielea omului și nu trebuie să producă dermatite sau alte acțiuni fiziologice. Mirosul plastifiantilor este de asemenea important în acoperirile respective. Există produse cu proprietăți excelente de plastifiere dar care nu pot fi folosite datorită mirosului respingător. În general, cu unele excepții, plastifiantii trebuie să posede următoarele proprietăți:

1. Compatibilitate cu polimerul ce formează pelicule.
2. O acțiune slabă de solubilizare a peliculei.
3. Presiune de vapori redusă și volatilitate scăzută din peliculă.
4. Reacție neutră.
5. Lipsă de miros.
6. Rezistență la apă, solvenți și uleiuri.
7. Stabilitate termică.
8. Stabilitate la ultraviolete.
9. Retenția flexibilității la temperaturi scăzute.
10. Netoxic și neiritant pentru piele.
11. Rezistent la flamabilitate.
12. Rezistivitate ridicată la curentul electric.

Desigur că aceste proprietăți nu se pot găsi într-un singur plastifiant. Din acest motiv, pentru o întrebuințare specifică, trebuie ales un plastifiant corespunzător. În majoritatea cazurilor însă, se folosește de obicei mai mult de un plastifiant, realizînd astfel un maxim de proprietăți de plastifiere.

Pentru industria acoperirilor organice, plastifiantii trebuie să fie solubili în solvenți organici, nu trebuie să dizolve pigmentii și trebuie să fie compatibili cu polimerii ce formează pelicule.

5.3. PUTEREA DE DIZOLVARE

În clasificarea și aprecierea unor substanțe ca plastifianți, de o importanță deosebită este în primul rînd puterea de dizolvare față de polimerii respectivi. Din acest punct de vedere, plastifiantii se împart în solvenți și nesolvenți.

Puterea de dizolvare a plastifiantului poate fi stabilită prin determinarea vitezei de dizolvare a polimerului în plastifiant, prin măsurarea viscozității unei soluții a polimerului în plastifiant sau prin fracționarea acestei soluții.

Pentru determinarea puterii de dizolvare a plastifiantilor se folosește în practică nitroceluloza uscată. Gradarea acestei puteri se poate realiza prin creșterea temperaturii și observarea procesului de dizolvare. După Thinius [1] plastifianții pot fi clasificați cu următoarele trei clase:

- Grupa A — plastifianți care dizolvă în 3 ore nitroceluloza, la o soluție clară.
- Grupa B — plastifianți care dizolvă într-o măsură sau alta nitroceluloza dar în maxim 24 de ore formează o soluție clară.
- Grupa C — plastifianți, care nici după 24 de ore nu dizolvă sau dizolvă în mică măsură nitroceluloza.

Grupa C poate fi separată în două subgrupe și anume plastifianți care prezintă o slabă activitate de dizolvare, notată cu C_1 și plastifianți care se activează foarte greu, cu ajutorul unor solvenți sau nu au nici o activitate, notată cu C_2 .

În tabelul 5.1. se prezintă diversele puteri de dizolvare ale plastifiantilor față de nitroceluloză de tip A (solubilă în alcool) și de tip E (solubilă în esteri).

Tabelul 5.1. Clasificarea plastifiantilor în funcție de puterea de dizolvare față de unii derivați celuloziei.

Plastifiant	Nitroceluloză		Aceto- butirat	Trietilceluloză
	Tip A	Tip E		
ESTERI AI ACIDULUI FOSFORIC				
1. Tributil	A	A	B	B
2. Trihexil	A	A	—	C_2
3. Tricrezil	B	B	C_2	C_2
ESTERI AI ACIDULUI FTALIC				
1. Metil	A	A	B	B
2. Butil	B	A	C_1	C_2
3. Etilhexil	C_1	C_1	—	C_2
ESTERI AI ACIZILOR GRAȘI				
1. Glicerintriacetat	A	A	B	C_2
2. Butilstearat	C_2	C_2	—	C_2
3. Butiloleat	C_2	C_1	—	C_2
ESTERI AI ACIZILOR BICARBONICI				
1. Metilciclohexiloxalat	C_2	C_1	—	C_2
2. Metilciclohexiladipinat	C_2	B	—	C_2
3. Butandioladipinat	C_1	C_1	—	C_2

Din analiza rezultatelor prezentate se constată o relație dintre puterea de dizolvare a plastifiantilor și conținutul de azot din nitroceluloză. În cazul nitrocelulozei de tip A, puternic polară, solvenți sînt numai acei plastifianți a căror atomi de oxigen pot forma legături de hidrogen cu grupele OH a nitrocelulozei (N între 10,5 și 11%). Structura benzenică a ftalatilor acționează

de asemenea ca solvent. În general, diversele clase de plastifianți se comportă după cum urmează:

Esterii acidului fosforic:

Puternic activi, în special esterii alifatici, cu o scădere în cazul tricrezilfosfatului.

Esterii acizilor alifatici dicarboxilici:

Solubilitatea puternică în special în cazul esterilor acidului adipic.

Esterii acizilor aromatici dicarboxilici:

Putere de solubilizare ridicată în cazul esterilor cu alcooli alifatici, scade odată cu creșterea lanțului.

5.4. COMPATIBILITATEA

Puterea de dizolvare a unei substanțe față de un polimer nu este un criteriu pentru a clasifica substanța ca plastifiant ci numai compatibilitatea sa cu un număr cât mai mare de polimeri definește această proprietate, compatibilitatea maximă este de fapt cantitatea maximă de plastifiant care nu exudează din substanță, iar în compatibilitatea unui plastifiant față de pelicula unui polimer este definită chiar prin termenul de „exudare”. De fapt însă exudarea depinde de raportul de amestec dintre plastifiant și polimer, de temperatură, de schimbarea structurii polimerului și de alți factori.

În general, plastifianții nepolari pătrund cu ușurință între lanțurile polimerilor nepolari, iar pe de altă parte, plastifianții polari sînt eficienți în plastifierea polimerilor polari. Între aceste două extreme există o serie de stadii intermediare, printre care sînt cazuri în care plastifianții nepolari sînt compatibili cu polimeri polari sau invers, procesul de dozare realizîndu-se în porțiuni mici. Sînt cunoscute plastifieri realizate de amestecuri de plastifianți polari și nepolari, care duc la un proces îmbunătățit al plastifierii.

Caracterul esteric al *nitrocelulozei*, primul polimer care a fost prelucrat împreună cu un plastifiant, obligă folosirea unui plastifiant polar. Astfel s-au folosit inițial săruri anorganice și organice, care sînt purtătoare de polaritate, folosite singure sau în combinație cu un ulei fără proprietăți de dizolvare, ca de exemplu uleiul de ricin.

Clorcauciucul un polimer polar, este compatibil cu un plastifiant polar, cum ar fi un ester organic. Creșterea conținutului în clor duce la creșterea compatibilității cu plastifianții ce conțin clor, ca de exemplu tricloretilfosfați sau clordifenil. Dozarea practică a acestor plastifianți poate ajunge pînă la 50% din cantitatea polimerului.

În cazul *polistirenului*, caracterul nepolar al acestui polimer permite compatibilitatea numai cu substanțe nepolare ca diamilnaftalină ș.a. În cazuri limitate, unii plastifianți polari care prezintă și o putere de dizolvare la temperaturi mai ridicate, pot plastifia polistirenul. Printre acești plastifianți se pot aminti tricresilfosfatul și dibutilftalatul, la amestecuri pînă la 40% față de polimer.

Policondensatele lineare cu conținut de azot prezintă probleme în procesul de plastifiere. Datorită caracterului cristalin al polimerilor, ftalații, adipinații și triesterii acizilor grași cu trioli, uleiul de ricin, exudează după un timp scurt din poliamide și poliuretani. Compatibilitatea poate fi crescută prin

adaosul unor substanțe cu grupe funcționale OH, SH și NH_2 . Astfel prin întrebuintarea trietanolaminei a unor produse cu ciclul aromatic ca difenilpropan sau izododecilfenol crește compatibilitatea de la circa 12% până la 15%, cu efect prelungit asupra procesului de plastifiere.

5.5. MECANISMUL PLASTIFIERII

Un plastifiant poate fi apreciat numai în legătură cu macromolecula pe care o plastificază și din acest motiv este necesar de a se determina proprietățile specifice unui sistem polimer + plastifiant. În cadrul acestora, sînt cuprinse atît proprietățile mecanice, cît și cele dielectrice, termice și optice. Ca variabile ale sistemului polimer + plastifiant trebuie luate în considerare temperatura de exploatare, îmbătrînirea întregului sistem ca urmare a acțiunii luminii, a apei și a microorganismelor.

De importanță deosebită asupra viabilității sistemului polimer + plastifiant sînt și alte substanțe ce se adaugă sistemului, cum ar fi pigmentii, materialele de umplură, agenți și auxiliari etc., care pot crea în unele cazuri efecte negative.

Adaosul de plastifiant într-un polimer va duce la neutralizarea parțială a forțelor secundare de valență, prin întrepătrunderea moleculelor plastifiantului între lanțurile macromoleculare. Prin urmare raportul în sistemul polimer + plastifiant este un factor a extinderii schimbării acestor forțe intermoleculare, alt factor fiind tipul plastifiantului folosit. Acest lucru este prezentat în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Variația rezistenței la rupere în procente de elongație cu diverse tipuri de plastifianți

% Plastifiant	Dibutylftalat		Poliester sebacic		Poliester cu greutate moleculară 8000	
	kgf/cm ²	% Elongație	kgf/cm ²	% Elongație	kgf/cm ²	% Elongație
0	550	2,5	560	2,5	560	2,5
25	380	3,5	330	3,0	500	3,0
35	190	5,0	280	6,0	430	5,0
45	64	11,5	125	28,0	200	17,0

După cum se poate vedea, în toate cazurile, rezistența peliculei este diminuată prin adaosul de plastifiant, în timp ce flexibilitatea este crescută. Moleculele plastifiantului neutralizează unele din forțele de valență secundare ce acționează între moleculele polimerului, permițînd astfel o mișcare mai mare între ele, ceea ce duce la o flexibilitate mai mare. Cu toate acestea, scăderea rezistenței la rupere este relativ mică la un procent de 25% plastifiant. Rezultate mai bune se obțin cu plastifianți polimerici sau prin molecule copolimerizate în structuri macromoleculare, ca în cazul copolimerilor clorură — acetat de vinil sau stiren-butadienă.

Eficiența plastifierii este mai mare în cazul plastifiantilor de tip solvent, care au o afinitate mai mare față de moleculele mari de polimeri și vor rămîne

un timp mai îndelungat în pelicula uscată. Plastifianții de tip nesolvent vor fi eliminați de către forțele intermoleculare puternice, rămânând numai cantități mici de plastifiant reținute mecanic. În plus, dacă temperatura peliculei crește, mișcarea moleculelor va fi mai mare datorită creșterii energiei cinetice, plastifiantul de tip nesolvent fiind eliminat mai repede din peliculă.

Un alt factor care influențează gradul de exudare a moleculelor plastifiantului este mărimea acestora. Astfel, moleculele cu dimensiuni mici vor fi exudate mai repede decât moleculele mari. Dacă însă moleculele mari sînt de tip nesolvent, ele vor dilua liantul care formează pelicula într-o asemenea măsură, încît pelicula va fi foarte mult slăbită. Dacă macromoleculele de dimensiuni mari sînt de tip solvent, ele vor asigura flexibilitatea cu o reducere minimă a rezistenței la rupere. Eficiența plastifierii este de obicei exprimată în termenii raportului între rezistență și elongație, ca de exemplu concentrația necesară pentru a produce o elongație specifică filmului, cînd este supus unui efort de o anumită valoare.

5.5.1. Durata plastifierii

Pentru fiecare sistem plastifiant + polimer există o durată specifică de plastifiere. Stickney și Cheyney [2] au demonstrat că această durată depinde de influența plastifiantului asupra structurii macromoleculare și de presiunea de vaporii a moleculei plastifiantului. La acestea mai trebuie luați în considerare și factorii de exploatare a peliculei, precum și influența substanțelor ce mai sînt cuprinse în pelicula respectivă. În general, efectul de plastifiere cu o durată ridicată este realizat de către plastifianți de tip solvent, care rezistă în cea mai mare măsură la procesul de exudare.

5.5.2. Efectul volumetric

Introducerea unui plastifiant într-un polimer duce la creșterea volumului acestuia, iar în cazul trecerii pe valuri a amestecului, la comprimarea lui. În cercetările efectuate de Dannis [3] asupra efectului dilatometric în sistemul PVC + dietilhexilftalat, la temperaturi între 20°C și 40°C, valoarea scăderii volumetrice determinate este $S_v = 0,053 \pm 0,003 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ (la 30°C). Probabil că are loc o pierdere de volum în momentul intrării plastifiantului între lanțurile polimerului.

Contrația volumetrică în cazul plastifianților polari, ca de ex. esteri ai acizilor dicarboxilici și a fosfaților este foarte mare. Valoarea $100 \Delta v / \Delta p$ (v = volum, p = plastifiant în masă) este cuprinsă între 0,099 și 0,149. Folosind plastifianți cu polarități tot mai mici, contrația volumetrică a amestecului plastifiant + polimer, scade raportul $100 \Delta v / \Delta p$, avînd valori de la 0,194 pînă la 0,290.

5.5.3. Temperatura stării sticloase

Prin temperatura stării sticloase T_g se înțelege trecerea de la starea înalt elastică la starea sticloasă. În cazul polimerilor cu greutate moleculară ridicată, această trecere nu se petrece repede, ci într-un domeniu de tempera-

tură, în care polimerul devine elastic. Pentru stabilirea temperaturii stării sticloase există o serie de metode fizice de determinare. Trecerea de la starea înalt elastică la starea sticloasă este legată de creșterea modului de elasticitate, cu ajutorul căruia se poate determina temperatura stării sticloase.

Acțiunea unui plastifiant asupra unui polimer este legată de temperatura stării sticloase. Plastifierea este cu atât mai ridicată, cu cât temperatura stării sticloase, sub acțiunea plastifiantului, va fi mai scăzută. Scăderea temperaturii stării sticloase, ca urmare a acțiunii plastifiantului și a cantității acestuia este prezentată în tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Relația dintre temperatura stării sticloase T_g și cantitatea de tricrezilfosfat la diverși polimeri.

Cantitate de tricrezilfosfat, %	0	10	17	20	30
Policlorură de vinil, °C	78	48	—	22	4
Policlorură de vinil clorurată, °C	95	72	—	—	2
Copolimer clorură de vinil + acetat de vinil, °C	63	44	—	20	6
Poliacetat de vinil, °C	27	18	7	—	15

Temperatura de topire T_m este definită ca temperatura în care ultimele urme de cristalinitate dispar. Ea poate fi determinate de asemenea prin metode dilatometrice ca și temperatura stării sticloase, T_g . Prin acțiunea plastifiantilor T_m va fi diminuat, la fel ca și T_g . Astfel:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m_0}} = \frac{R}{h_n} \cdot \frac{\varphi_2}{\varphi_1} (V_1 - k_1 V_1)$$

T_{m_0} — temperatura de topire absolută a polimerului (fără plastifiant);

h_n — căldura de topire pe mol;

φ_2 și φ_1 — volumul molar al moleculelor de bază și a polimerului;

V_1 — fracțiunea volumetrică a plastifiantului;

k_1 — parametrul energiei de amestec pentru o pereche polimer + plastifiant.

Dacă notăm în continuare $k_1 = B\varphi_1/kT$, unde B este energia de amestec pentru 1 ml la diluție infinită.

Scăderea valorică a temperaturii de topire T_m prin acțiunea plastifiantului depinde de căldura de topire a polimerului cristalin, de volumul molar al plastifiantului și de energia sa de schimb cu polimerul. Prin măsurarea lui T_m ca funcție a lui V_1 , se pot calcula căldura de topire h_n , parametrul k și în final B .

În tabelul 5.3, se prezintă reducerile temperaturii stării sticloase T_g și a temperaturii de topire T_m cu ajutorul plastifiantilor în proporții de V_1 în cazul tributiratului de celuloză.

Tabelul 5.3. Scăderea în °C a temperaturilor T_g și T_m pentru V_1 proporții de plastifiant în cazul tributiratului de celuloză

Dimetilftalat												
V_1	0	0,095	0,139	0,151	0,163	0,169	0,294	0,300	0,392	0,397	0,512	0,518
T_g	120	98	93	93	83	—	79	—	69	—	54	—
T_m	207	—	—	—	—	159	—	131,5	—	105	—	98
Etillaurat												
V_1	—	0,287	0,365	0,476	0,580	0,637	—	—	—	—	—	—
T_g	—	90	85	75	65	59	—	—	—	—	—	—
T_m	—	163	152	143	136	131	—	—	—	—	—	—
Benzofenonă												
V_1	—	0,109	0,149	0,184	0,280	0,356	0,441	0,486	0,563	0,663	—	—
T_g	—	106	102	101	90	92	75	61	61	—	—	—
T_m	—	178	162	157	135	120	104	94	82	66	—	—

5.6. EVALUAREA PLASTIFIANTILOR

Eficiența unui plastifiant poate fi exprimată în două feluri: (1) cantitatea necesară de plastifiant pentru a se obține gradul dorit de flexibilitate; (2) gradul de flexibilitate obținut dintr-o cantitate dată de plastifiant. Ambele expresii sînt folosite în literatură, neexistînd norme standardizate. Gradul de flexibilitate, duritatea relativă și rigiditatea peliculei și a foliilor, variază cu tipul plastifianților. Vom considera cerințele de flexibilitate pentru următoarele patru compoziții: pelicule pentru mobilă, vopsele pentru autoturisme, vopsele pentru piele sintetică și peliculă de acoperire de tip vinilic. În primul caz, pelicula nu necesită proprietatea de flexibilitate, dar vor exista unele modificări dimensionale datorită variației umidității lemnului și a temperaturii. Variațiile de temperatură pot produce fisuri în peliculă, dacă aceasta nu este plastifiată în suficientă măsură. Această proprietate este măsurată prin testul cunoscut sub denumirea de „cold-check”. Totodată, pelicula trebuie să fie suficient de dură pentru a rezista la frecarea pe care o realizează obiectele care sînt amplasate pe ea și deci necesită, în concluzie, o limită a gradului de flexibilitate.

Finisarea unui automobil necesită o peliculă care are nevoie de o flexibilitate suplimentară, datorită solicitărilor la care este supusă caroseria. În cazul peliculelor pentru lemn și metal, flexibilitatea este măsurată prin mandrinarea ei pînă la rupere. Pentru peliculele folosite la lăcuirea pielei, determinarea este realizată prin flexiuni repetate pînă la apariția ruperii peliculei sau prin combinarea rezistenței la rupere și a procentului elongației peliculei libere neaplicate pe suportul ce urmează a fi acoperit.

Majoritatea peliculelor de acoperire nu trebuie să reziste la flexibilitate severă, dar trebuie să fie moi, sau mai bine zis să fie „moi la mînă”. Ele trebuie să se întindă, să nu fie casante și să nu se șifoneze. Desigur, ele trebuie să aibă o rezistență la rupere considerabilă și proprietatea de a-și reveni la forma lor inițială după o oarecare deformare. Aceste caracteristici sînt măsurate prin probe de rigiditate la diverse temperaturi și de asemenea prin măsurarea rezistenței la rupere și a elongației.

5.6.1. Rezistența la rupere și elongația

Rezistența la rupere și elongația se măsoară pe probă de peliculă sau folii de masă plastică, tăiate la dimensiuni specifice. Proba este amplasată într-un aparat și este supusă unei forțe și în final se rupe. În paralel, se prezintă grafic elongația obținută pe măsura creșterii forței aplicate. O serie de curbe de efort sînt prezentate în fig. 5.11.

Sfîrșitul fiecărei curbe prezentate în fig. 5.11 este punctul la care pelicula se rupe. Dacă atribuim dimensiuni arbitrare unor compoziții notate cu A, B, C, D și E, și folosim forțe în kg și elongații în milimetrii, putem calcula rezistența la rupere și procentul de elongație la punctul de rupere. Astfel de date se găsesc frecvent în literatură pentru pelicule de lacuri și vopsele și folii din mase plastice.

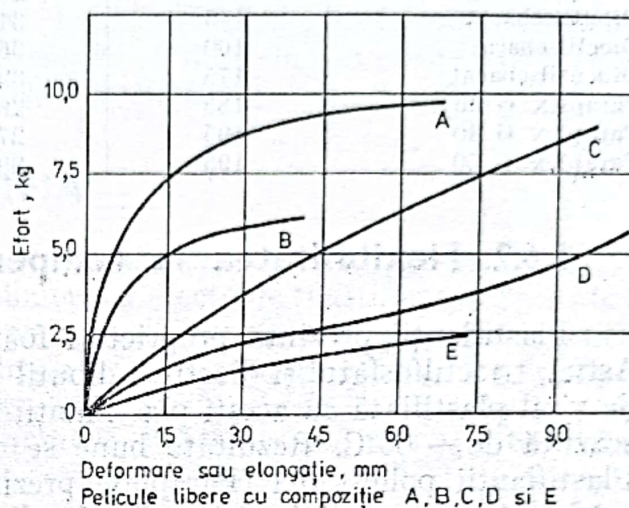


Fig. 5.1. Curbe de efort. [4]

În tabelul 5.4. se prezintă efectul variației conținutului de plastifianți asupra gradului de flexibilitate [18].

Tabelul 5.4. Proprietăți fizice ale copolimerului elorură de vinil-acetat (la punctul cu diverși plastifianți de rupere și la 25°C)

	% în greutate	Rezistența la rupere, kg/cm ²	% Elongație	Temperatura de casare °C,
<i>Ftalați</i>				
Dibutil	30,0	210	260	-27
Diocil	35,5	195	325	-14
<i>Fosfați</i>				
Tricrezil	39,5	195	250	-3
Triocil	33,0	150	230	-60
<i>Pollesteri</i>				
Paraplex 625	43,0	150	215	-19
Paraplex 640	46,0	130	192	-20

În tabelul 5.5. se prezintă proprietățile policlorurii de vinil cu diverși plastifianți. Rezultatele pentru modulul de elasticitate 100% (M 100), arată că același conținut de sebacați produc pelicule mai moi decât alți plastifianți, dar cu un mic sacrificiu pentru valorile rezistențelor la rupere.

Tabelul 5.5. Proprietățile polielorului de vinil cu diverși plastifianți (la punctul de rupere și 25°C).

Plastifiant, 35% în greutate	Rezistența la rupere kg/cm ²	% Elongație	Modul 100, psi	Temperatura de vitriflare, °C
Diociltal	180	300	1040	-32
Tricrezilfosfat	205	290	1380	0
Dibutylsebacat	145	340	630	-67
Diociltsebacat	160	360	910	-62
Dibenzilsebacat	175	320	890	-33
Paraplex G 26	185	290	1970	-7
Paraplex G 40	195	270	2490	+3
Paraplex G 50	195	295	1640	-5

5.6.2. Flexibilitatea la temperatură joasă

Plastifianții prezintă proprietăți foarte diferite la temperaturi scăzute. Astfel, triociltfosfatul și diocilt și dibutyl sebacatii sînt rezistenți, policlorura de vinil plastifiată cu acești plastifianți, avînd temperatura de vitriflare mai scăzută de -60°C. Rezultate bune se obțin și cu dibutyl și diociltfalați. Plastifianții poliesteric (Paraplex) prezintă flexibilități scăzute pe măsura scăderii temperaturii, iar tricrezilfosfatul este cel mai slab în această privință.

5.6.3. Volatilitatea

Viteza de volatilitate a plastifianților din compoziția polimerului este funcție de greutatea moleculară și de temperatura de fierbere. Cu cît greutatea moleculară a plastifiantului este mai mică, cu atît se va volatiliza mai repede din compoziția respectivă. Plastifianții de tip polimeric, nefiind volatili, nu prezintă pierderi din compoziție la temperatura normală.

5.6.4. Exudarea

După cum au mai arătat, unii plastifianți, în anumite condiții de reacție, exudează sau migrează din compoziția respectivă. Acest lucru se referă în special la acei plastifianți care sînt de tip nesolvent, pentru polimerul respectiv. Cantitatea de plastifiant care exudează este greu de a se determina, dacă plastifiantul nu este volatil și de obicei valorile sînt doar estimate vizual, în funcție de cantitatea care apare pe suprafața peliculei.

5.6.5. Flamabilitatea

Există o diferență foarte mare între gradul de inflamabilitate a polimerilor și a plastifianților. Nitroceluloza este foarte inflamabilă, în timp ce policlorura de vinil poate fi considerată neinflamabilă, pentru că nu mai arde, dacă se îndepărtează sursa de foc. Majoritatea uleiurilor, a plastifianților polimeri și alți plastifianți chimici sînt inflamabili, dar unii plastifianți cu fosfor și clor sînt neinflamabili. Din acest motiv nu se adaugă plastifiant

neinflamabil la nitroceluloză, datorită excesului mare de care ar fi nevoie. Se pot face însă diluții cu materiale care ard mai greu, ca de ex. 100 părți nitroceluloză, 100 p rășină vinilică VYCC și 50–80 părți tricloretilfosfat.

5.6.6. Extracția plastifiantului

Plastifiantul poate influența rezistența la benzină sau alți solvenți, prin extracția sa din compoziția de către aceste materiale. Determinările se fac de obicei prin imersarea unei probe timp de 30 min. de mai multe ori în lichidul respectiv, aflat la temperaturi de 50–80°C.

5.7. PLASTIFIERE INTERNĂ

În afară de metoda de *plastifiere externă*, respectiv prin adaos de plastifiant la un polimer, s-au obținut polimeri cu efecte de plastifiere, care au fost induse prin introducerea unor grupe laterale nepolare mai lungi, sau prin copolimerizare. În acest caz se vorbește de o *plastifiere internă*. De exemplu temperatura de vitrifiere a poli-acrilatului de metil este de 1°C, pe cînd a poli-acrilatului de heptil de – 60°C, poliamidele sînt în cea mai mare parte cristaline și rigide, dar cele substituie cu grupa alchil la azot au elasticitatea cauciucului.

Polimerii plastificați intern au într-adevăr avantajul că se elimină pericolul separării plastifiantului sau la stratificate nu se mai produce o migrare a plastifiantului. Ei prezintă însă și o serie de neajunsuri. De exemplu, la temperaturi joase, ei nu posedă aceeași flexibilitate ca polimerii cu plastifiere externă, la care moleculele de plastifiant se pot mișca liber, în timp ce grupele care determină plastifierea internă sînt legate strîns cu polimerul. De asemenea și rezistența este adesea mai mică la plastifiere internă decît la plastifiere externă. De aceea, plastifiantii externi rămîn pe primul plan; totuși se pot obține noi progrese prin adaptarea polimerilor cu plastifiere internă pentru fiecare utilizare în parte și prin combinarea plastifierii interne și externe.

5.8. TIPURI DE PLASTIFIANȚI

Grupa plastifiantilor cuprinde produse de la solvenți cu puncte de fierbere ridicate pînă la uleiuri nevolatili și rășini sintetice. Exemple tipice de plastifianti sînt prezentate în Tabelul 5.6. Aici se ilustrează tipul și structura chimică, de unde se pot deduce proprietățile respective.

Clasificarea plastifiantilor în grupe separate după proprietățile care le sînt cerute este practic imposibilă, întrucît adeseori proprietățile se suprapun. De asemenea este dificilă gruparea plastifiantilor după producții macromoleculare pentru care sînt adecvați. Nu rămîne deci decît clasificarea după structura chimică a plastifiantilor.

5.8.1. Uleiul de ricin

Uleiul de ricin este cunoscut de mulți ani ca plastifiant al nitrocelulozei. Se folosește de obicei ulei de ricin de presare, care este practic nevolatil, avînd o presiune de vapori foarte redusă la temperatura camerei. Se între-

buintează în special în lacurile nitrocelulozice pentru piele, datorită elasticității ridicate pe care o asigură. De asemenea, peliculele de nitroceluloză plastifiată cu ulei de ricin prezintă o rezistență superioară la apă și alcalii.

Uleiul de ricin polimerizat cu o culoare slab gălbuie este un lichid viscos, are proprietatea de a dizolva toate tipurile de nitroceluloză și este compatibil cu o serie de plastifianți ca tricrezilfosfat, dibutildtalat etc.

5.8.2. Plastifianți esteri

Clasa plastifianților obținuți prin sinteză chimică este foarte mare și este practic imposibil de a-i trece pe o listă unică. Din acest motiv, în tabelul 5.6. se prezintă numai trei grupe importante, și anume, ftalații, sebacații și fosfații. Valorile prezentate sînt medii ale celor obținute în industrie și au drept scop de a arăta starea fizică a acestor materiale.

Tabelul 5.6. Caracteristici ale unor plastifianți tipici

	Greutate moleculară	Punct de fierbere °C la 760 mm	Punct de congelare, °C	Viscozitate, CP la 25°C
Ftalați				
Dimetil	194	282	0	11
Dietil	222	290	-3,5	10
Dibutil	278	340	-34	15
Diocil	390	—	-55	88
Dimetoxietil	282	—	-40	58
Dietoxietil	310	—	31	solid
Dibutoxietil	366	—	-50	45
Dicarbitol	398	—	-35	84
Diciclohexil	330	—	58	solid
Difenil	318	405	69	solid
Butilbenzil	312	370	-35	35
Sebacați				
Dibutil	314	345	-11	7,9
Diocil	426	—	-48	11,5
Dibenzil	382	—	26	28
Fosfați				
Tricrezil	368	420	-35	120
Tributoxietil	398	—	-70	13
Tri-2-etilhexil	435	—	—	14
Trifenil	326	370	49	solid
Crezil-difenil	340	390	-35	33
Alchilaril	362	375	—	16

Caracteristicile prezentate în tabelul 5.6. arată că greutatea moleculară ale plastifiantilor sînt în limita de 200 la 400. Aceste valori sînt relativ scăzute în comparație cu uleiurile și rășinile, dacă ținem cont că greutatea moleculară a uleiului ca atare este de circa 800. Multe rășini au greutatea moleculară de la 1 000 la 2 000, dar polimerii cu greutatea moleculară ridicată prezintă valori de la 10 000 la 100 000. În general, plastifiantii obținuți prin sinteză chimică sînt lichide, dar unele produse sînt și solide. Punctul de congelare variază de la -70°C la 69°C .

Punctele de fierbere ale plastifiantilor sînt criterii folositoare pentru a da indicații asupra volatilității la temperatura normală, avînd în vedere folosirea cu precădere a polimerilor plastificați la temperatura mediului ambiant.

Un alt factor important este efectul componentilor din peliculă asupra volatilității plastifiantului. Dacă aceștia exercită o acțiune de solvatare, plastifiantul va fi reținut mult mai puternic decît dacă componentii nu sînt solvenți. Cea mai bună metodă de a determina volatilitatea este de a măsura pierderea în greutate a unei mostre menținute, în anumite condiții.

5.8.3. Plastifianți polimeri

Plastifianții polimeri sînt în general poliesteri de tip nesicativ, avînd o structură liniară obținută prin reacția dintre acizi bibazici și glicoli. Desigur că se poate obține o gamă de proprietăți prin modificarea cu uleiuri nesicative, în special ulei de ricin și prin înlocuirea parțială a glicolului cu glicerină. Folosirea în combinație a acizilor bibazici, influențează de asemenea proprietățile polimerului. Astfel un polimer obținut din acizi ftalic și sebacic va avea o vîscozitate și o duritate mai mare decît un polimer obținut numai din acid sebacic.

Plastifianții polimeri sînt practic nevolatili și conferă o rezistență mult mai mare decît plastifianții monomerici. Produsele au vîscozitate ridicată și în general au o acțiune de solvatare asupra polimerilor. Din acest motiv prezintă și o retenție crescută în peliculă, chiar în condiții severe de exploatare. În plus, datorită conținutului de ulei, au proprietatea de umectare a pigmentilor, fiind medii optime pentru ampastarea acestora în tehnologia de obținere a lacurilor și a vopselelor.

6. DISPERSAREA PIGMENȚILOR

6.1. PARAMETRII FIZICI AI PARTICULELOR

O dispersie în domeniul lacurilor și vopselelor este formată din particule lichide sau solide repartizate uniform într-un mediu lichid, păstos sau solid.

Particulele au forme sferoidale, lamelare, aciculare sau de plăci cu dimensiuni identice sau apropiate (monodisperse) sau de dimensiuni variate (heterodisperse).

Dimensiunile particulelor de pigmenți variază între $0,1 \mu\text{m}$ (negrul de fum) până la $5 \mu\text{m}$ (carbonatul de calciu).

Particulele pulverulente așa cum sînt pigmenții și materialele de umplură naturală sau sintetice se prezintă sub trei forme: particule primare sau elementare (cristalite), agregate sau aglomerate ultimele două reprezentînd practic forma normală în pigmenți.

Particulele primare (cristalitele) fac parte din cele mai diferite sisteme de cristalizare, au dimensiuni submicroscopice, sînt de obicei monocristale, au forme variate și sînt fie compacte fie cu interstiții (pori).

Într-un agregat contactele între cristalele care îl formează se fac prin fețele acestor cristale care uneori sînt întrepătrunse.

În aglomerate, punctele de aderență între cristale sînt virfurile și laturile monocristalelor legătura între ele făcîndu-se prin forțe reziduale tip van der Waals sau London.

În plus aglomeratele și agregatele pot fi legate între ele prin diferite substanțe rămase de la sinteza lor și care nu au putut fi îndepărtate prin spălare.

În afară de dimensiunea proprie a particulelor este importantă și suprafața lor care depinde nu numai de volumul real al particulelor ci și de starea lor de divizare și numărul și mărimea interstițiilor (microporilor).

Astfel 200 kg de pigment cu dimensiunea medie a particulelor de 2 microni are o suprafață totală de $600\,000 \text{ m}^2$.

Această suprafață se poate determina prin cantitatea de gaz neutru (azot, argon) adsorbită în strat monomolecular (metoda BRUNAUER, EMMETT, TELLER — prescurtat B.E.T.).

O altă măsură a acestei suprafețe utilizată curent este indicele de absorbție de ulei (sau de dioctilftalat) care însă este o măsură cu totul aproximativă, mai ales că nu exprimă în totalitate și suprafața internă a microporilor. În ultimul timp în loc de ulei de in se folosește chiar liantul în care va fi dispersat pigmentul care dă și indicații practice privind formularea vopselelor.

Deși tot ceea ce este legat de concepția, fabricarea și utilizarea vopselelor reprezintă fenomene fizice privind volumele și suprafețele, în industrie rețele de fabricație se dau de obicei în greutate din cauza ușurinței și exactității cu care se face această operație.

Pentru a lega conceptul teoretic de cel practic se determină densitatea reală cu picnometrul a pigmentului, produselor intermediare și finite.

În timpul operației de dispersare au loc trei acțiuni simultane și anume (1) dezagregarea și dezaglomerarea (2) umectarea particulelor (3) stabilizarea coloidală a dispersiei.

Deci în practică, aglomeratele sînt distruse și transformate în agregate sau monocristale sub acțiunea forțelor puternice de forfecare, care produc procesul de dispersie, se distrug forțele de tip van der Waals, forțele reziduale, legăturile parazite. Umectarea înseamnă înglobarea particulelor în liant care despart astfel diferitele particule, pătrunde în microporii particulelor îndepărtînd aerul, vaporii de apă sau gazele care există în ei și se adsorb pe suprafața pigmentului. Liantul mai este și acela care transmite de la părțile mobile ale agregatelor de dispersie (valțuri cu viteze și direcții de rotire diferite, bile sau microbile și discuri în mișcare) energia sub formă de forță de forfecare.

La suprafața unei particule, există un dezechilibru de forțe deoarece în interiorul ei moleculele sînt atrase în toate sensurile de moleculele care le înconjoară conform legii atracției universale iar moleculele de la exterior sînt atrase numai spre interior rezultînd din această cauză tensiunea superficială respectiv energia superficială liberă care este cu atît mai mare cu cît este mai mare suprafața respectivă. Un pigment este mai greu de dispersat (și nu frecat cum se spune greșit în mod curent) cu cît este mai fin și are o suprafață mai mare.

Umectarea pigmentilor are loc prin combinarea umectării prin aderență, etalare și imersie (fig. 6.1.). Viteza de umectare depinde de mărimea unghiului de etalare deci de structura atît a pigmentului cît și a liantului, de viteza de penetrare a liantului în porii particulelor de viscozitatea liantului. Trebuie

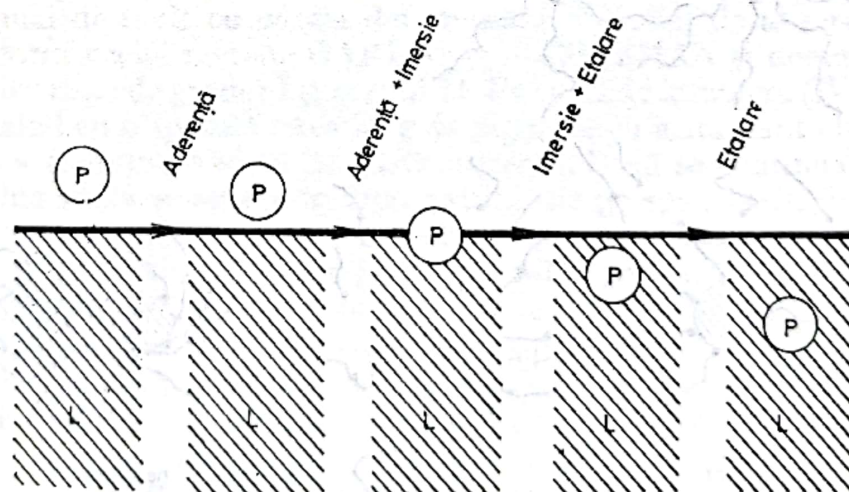


Fig. 6.1. Umectarea particulelor de pigment.

notat că pentru dezagregarea aglomeratelor, viscozitatea liantului trebuie să fie cît mai mare iar pentru umectare cît mai scăzută; întrucît aceste operații nu se pot separa se ajunge la un compromis. Acest compromis trebuie stabilit pentru fiecare cuplu pigment — liant precum și pentru fiecare tip de mașină de dispersare și tehnologie de dispersare.

6.2. PARAMETRII FIZICI AI DISPERSIILOR

O dispersie de pigment în liant are tendința naturală de a se desface în părțile componente. De aceea este important a se stimula legăturile, respectiv forțele care există în dispersie pentru a contracara acțiunea gravitației asupra pigmentilor și mișcării browniene asupra liantului.

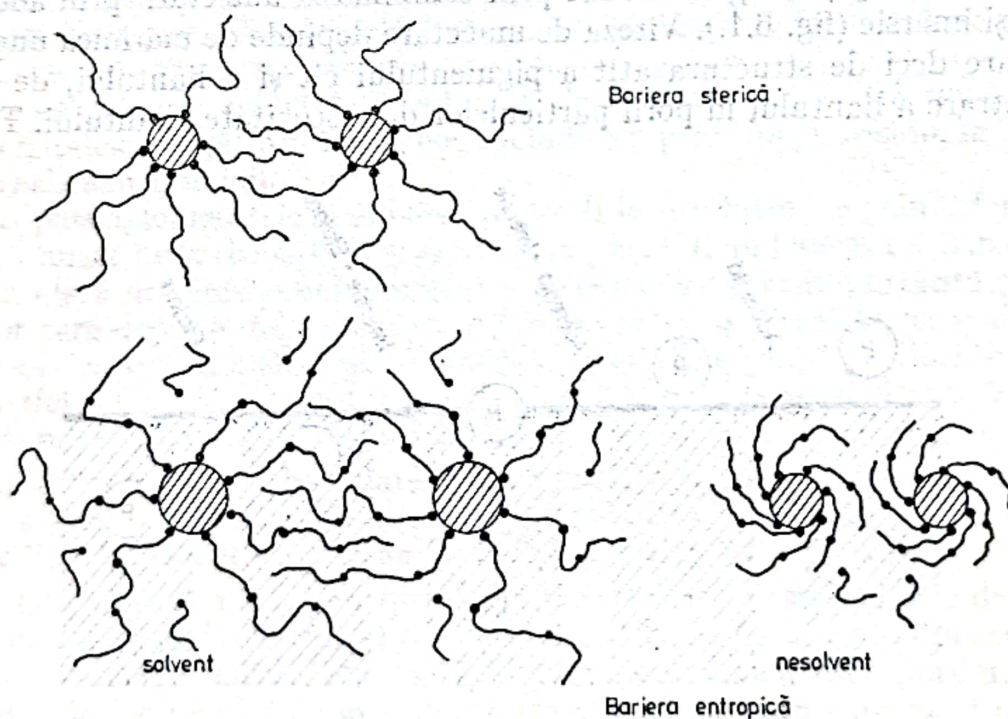
Unul din factorii care influențează tendința de sedimentare este viscozitatea liantului.

Cu cât aceasta este mai mare, această tendință este mai scăzută. Important este și tipul de viscozitate a liantului normală (newtoniană) (caz foarte rar întâlnit în domeniul vopselelor) plastică, pseudoviscoasă, pseudoplastică, dilatantă, tixotropă.

Ca urmare a dispersiei, sistemul întreg ajunge la un nivel mai ridicat de energie și are tendința să și-l coboare prin refacerea aglomeratelor.

Atracția aceasta a particulelor dispersabile întâlnește opoziția unor bariere, fie ele electrostatice, fie de energie sterică și entropică (fig. 6.2.).

În jurul particulelor există un dublu strat electric din care rezultă ca diferența a forțelor de atracție și de respingere create de adsorbția unor ioni (uneori dați de prezența unor impurități sau a apei) o diferență de potențial mare față de mediul de dispersie (potențial zeta). Această zonă poate ajunge până la câțiva microni în lianții organici și este mult mai mică în lianții apoși.



6.2. Bariere împotriva atracției reciproce a particulelor.

Mai importante însă sînt barierele sterice și entropice cauzate de adsorbția moleculei la suprafața particulelor (fig. 62). Acest strat de molecule de liant adsorbit nu poate fi antrenat de mișcarea browniană sau de origine termică a mediului de dispersie. Acest strat poate fi monomolecular sau poate fi constituit din mai multe molecule aglutinate perpendicular și are o grosime de 300—

3 000 Å deci mult mai mult decât distanța minimă (de obicei sub 100 Å) sub care particulele de pigmenți se reaglomerează.

Dat fiind că astăzi liantul este o soluție a unei macromolecule și nu un produs unic (ulei vegetal), intervine și relația dintre solvent (de obicei amestec de solvenți și nesolvenți) și rășină, respectiv parametrii lor de solubilitate. Există trei parametri de solubilitate, unul care este dat de energia de coeziune, al doilea de structura mai mult sau mai puțin asimetrică a moleculei (dipol-momentul) și al treilea de tendința moleculei de a forma legături de hidrogen. Acești trei parametri se pot determina pentru fiecare solvent și pentru fiecare macromoleculă. Pentru a exista soluție trebuie ca ei să fie apropiați.

Soluția de macromoleculă care înconjoară particulele de pigment se orientează în funcție de energia suprafeței acestuia și dacă soluția nu este stabilă se poate ajunge numai la pseudomectare.

6.3. STABILITATEA COMPOZIȚIEI OPTIME A AMESTECULUI SUPUS DISPERSĂRII

Stabilirea compoziției optime a amestecului supus dispersării constă în găsirea cantității optime de liant, a compoziției acestui liant, a cantității optime și naturii aditivilor necesară dispersării cu maxim efect economic și calitativ a unei anumite cantități de pigment (sau amestec) pe o mașină anumită.

Pornind de la noțiunea de CVP (concentrația în volume de pigment în peliculă) F. K. DANIEL a introdus noțiunile de punct de curgere (FLOW-POINT) și de punct de umectare (WET-POINT). Aceste noțiuni erau în fapt cunoscute mai de mult cu ocazia determinării indicelui de absorbție de ulei făcută conform vechii metode GARDNER — COLEMAN și denumite atunci indice de absorbție de gradul I și gradul II. Punctul de înmuiere (WP) se determină malaxând cu o spatulă circa 20 g de pigment cu atita liant cât este necesar pentru a se forma o sferă de pastă coerentă. Dacă se continuă adăugarea liantului pînă pasta se scurge în mod natural de pe spatula înclinată la 45° și ea poate fi ușor tăiată sub o grosime de 8 mm, suprafețele tăiate fiind lucioase, se atinge punctul de curgere (FP). Primul reprezintă în mare cantitatea de liant necesară pentru premestecare iar cealaltă pentru dispersare.

Această metodă de determinare este subiectivă și inexactă depinzînd de mîna și ochiul celui care o execută. În plus ea nu ține seamă de comportarea newtoniană (mai ales pseudoplastică) a dispersiilor de pigmenți.

Pentru creșterea exactității unor astfel de determinări s-au folosit aparate ca morile tip Red Devil, Automatic Mill sau plastograful Brabender.

La preamestecare (de obicei în disolver tip Cowles) se introduce în primul rînd liantul pe o înălțime de $2 \times \varnothing$ (impulsorul cu diametrul $\varnothing$ așezat în capătul axei fiind la o înălțime de $1 \times \varnothing$) variîndu-se treptat viteza elementului de agitare (200—3 000 rotații/min ceea ce corespunde unei viteze periferice de maxim 1 800 m/min respectiv 100 km/oră), apoi se introduce pigmentul. Preamestecarea care este dată de forțele de forfecare este cu atît mai bună cu cît amestecul are o vîscozitate mai mare. Aceasta se obține prin adăugarea de pigment în cantitate cît mai mare. Apare atunci efectul de „dou-

ghnut" (asemănător cu amestecarea aluatului pentru gogoși) sau de vortex (vîrtej).

La amestecarea unor mase atît de viscoase se produce o încălzire a amestecului la 60—80°C care favorizează adsorbția liantului la suprafața particulei și care permite utilizarea maximului de cantitate de pigment. Reglarea raportului

liant/pigment optim se face pe fiecare tip de aparat, pigment și liant în parte pentru a se obține maxim de putere de colorare în minim de timp folosind la maxim puterea consumată de malaxor.

Preamestecarea este esențială pentru obținerea unei dispersii omogene și stabile.

Dispersarea propriu-zisă se poate face pe trei tipuri de aparate: mori cu bile, mori cu microelemente și mașini cu trei valțuri.

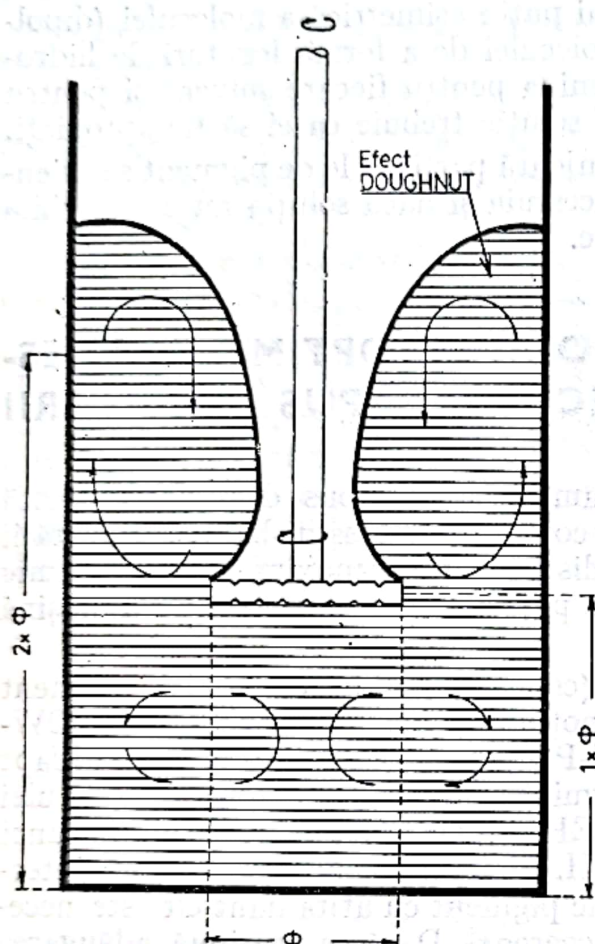
Modul de lucru ca și condițiile pentru obținerea maximului de rezultat sînt diferite de la caz la caz, fiecare procedeu prezentînd avantaje și dezavantaje. Tendința modernă este predominant în favoarea morilor cu microelemente, morile cu bile rămîind pentru produse cu solvenți prea volatili iar mașinile cu trei valțuri pentru pigmentii greu dispersabili.

În cazurile morilor cu bile normale la care se recomandă o viteză de rotație a tamburului egală cu $32\sqrt{\phi}$ (de exemplu 30 rotații/minut la un diametru de 1 metru), pot apărea în interior două fenomene: lovire și fricțiune.

Fig. 6.3. Amestecarea în disolver tip Cowles.

Lovirea este cauzată de șocul bilelor între ele și pe pereți și nu este favorabilă dispersării pigmentilor în lianți. Fricțiunea este provocată de rotirea bilelor și de alunecarea lor. Fricțiunea are loc preponderent atunci cînd moara se încarcă cu bile pînă la jumătate din volumul interior (în funcție de diametrul bilelor). Bilele lasă între ele un spațiu care reprezintă 48% din spațiul total ocupat de ele și care se umple cu masa care trebuie dispersată cu care se ocupă încă circa 25% din volumul morii ceea ce reprezintă la o moară cu bile de 1000 litri circa 500 l, de material. Avantajele acestor aparate sînt: construcția lor simplă, ușurința de utilizare, evitarea pierderilor prin evapoarea solvenților și faptul că pot funcționa și fără supraveghere continuă. Dezavantajele lor sînt costul ridicat, consumul mare de energie, lipsa de suplețe.

Morile cu microelemente (nisip, perle etc.) au un ax vertical cu discuri rotitoare la viteze ridicate (1500—1700 rot/minut respectiv viteză periferică 30—40 km/oră). Pe la partea inferioară a morii este pompată masa de dispersat care se amestecă cu microelementele și este antrenată de discuri, lovită de pereți, trece printre marginea discurilor și perete. Odată cu masa de disper-



sat se antrenează și microelementele producând astfel șocuri și frecări prin rotire și alunecare atât între microelemente cât și între ele, agitator și pereți. Sub aceste acțiuni aglomeratele se distrug și are loc dispersarea. După aceea masa dispersată și microelementele sunt filtrate printr-o sită aflată la partea superioară a aparatului care oprește microelementele care revin în moară.

Cu cât microelementele sunt mai mici punctele de contact sunt mai numeroase și deși forța de forfecare obișnuită este mai scăzută dispersarea este mai bună și mai rapidă.

Se caută utilizarea unor microelemente cu greutate specifică ridicată (oțel, ZrO, corindon, steatit în locul nisipului sau sticlei) care contribuie la creșterea șocurilor date de forța centrifugă. În ceea ce privește consistența masei supusă dispersării ea trebuie să fie mai mică, să existe 10–15% liant peste cel determinat cu ajutorul flow-point-ului, pentru a se asigura aderența produsului de disc în timpul rotirii. Dat fiind că vâscozitatea este mai importantă în acest procedeu, trebuie foarte bine controlată temperatura masei care se ridică simțitor deoarece aproape 90% din energia utilizată se transformă în căldură.

Morile cu microelemente etanșe (de presiune) permit dispersarea unor mase mult mai viscoase.

Mașinile de dispersat (de frecat) cu trei valțuri permit trecerea unor mase cu vâscozități mai ridicate decât în cazul celorlalte două tipuri de aparate însă energia consumată este mai mare, la fel manopera iar productivitatea orară a mașinii este destul de scăzută (2–300 kg/oră față de morile cu elemente de 1000 kg/oră).

6.4. FINISAREA MASELOR DISPERSATE

Pentru a obține mase dispersate stabile în care să nu floculeze pigmentii sau să precipite rășinile este necesar ca și ultima operație a ciclului, finisarea sau diluarea să fie făcută corect.

F.K. DANIEL [5, 7] arată că este preferabil ca această operație să se facă cu liant sau liant diluant.

El arată că făcând diluarea cu:

- diluant mai puternic pentru liant decât cei ce se găsesc în el, acesta extrage liantul de la suprafață granulelor de pigment, îl spală ceea ce provoacă dezumectarea lor și deci flocularea;

- diluant la fel de puternic ca cei existenți în liant are loc o extracție lentă a stratului de umectant evitată printr-o agitare puternică;

- diluant mai slab limitat tolerat de rășina sintetică are loc o precipitare a rășinei la interferențe și deci o floculare ireversibilă;

- diluant cu mult liant poate apare o extracție osmotică dar foarte slabă evitată prin agitare puternică.

7. SUBSTANȚE AJUTĂTOARE

7.1. GENERALITĂȚI

Substanțele ajutătoare sau auxiliare, aditivii sau adjuvanții sînt substanțe utilizate în cantități relativ reduse în lacuri, vopsele, cerneluri pentru a obține sau îmbunătăți anumite proprietăți ale acestora sau pentru a evita unele proprietăți nedorite și care nu reacționează chimic cu ele.

Există aditivi pentru:

- a) fabricarea și stabilizarea produselor și anume:
 - substanțe care ușurează dispersarea;
 - substanțe care împiedică depunerea pigmentilor în timpul depozitării;
 - substanțe antioxidante;
 - substanțe antispumante;
 - substanțe care reglează viscozitatea produselor;
 - substanțe stabilizante (biocide, regulate de pH).
 - substanțe care reglează rezistivitatea produsului.
- b) formarea peliculelor și anume:
 - sicativi;
 - aditivi antifloculanți;
 - aditivi pentru întindere.
- c) îmbunătățirea caracteristicilor peliculei și anume:
 - agenți matizanți;
 - agenți pentru creșterea durității;
 - agenți antistatici;
 - agenți absorbânți de ultraviolete;
 - agenți ignifugi;
 - agenți de creșterea aderenței;
 - agenți anticorozivi.

7.2. ADITIVI CARE UȘUREAZĂ FABRICAREA VOPSELOR

7.2.1. Substanțe care ușurează dispersarea [1, 4]

Prin dispersarea pigmentilor și a materialelor de umplură se înțelege:

- umectarea pigmentilor și lianților respectiv îndepărtarea aerului, gazelor și vaporilor de apă care se găsesc între particulele de pigment și înglobarea acestora în liant;
- distrugerea aglomeratelor de pigmenți și transformarea lor în particule primare;

— repartizarea acestor particule (cele primare și a agregatelor) în mediul de liant;

— împiedicarea reaglomerării particulelor primare de pigmenți și materiale de umplură.

Pentru a ușura dispersarea se utilizează substanțe care scad tensiunea superficială dintre un pigment de obicei hidrofil și un liant hidrofob.

Stabilizarea unei dispersii de pigmenți într-un liant se poate face prin două mecanisme: constituirea unui strat tampon din molecule de substanță tensioactivă și lianți adsorbiți de particulele de pigment sau prin constituirea unui dublu strat electric încărcate la fel care se resping împiedicând apropierea particulelor de pigment, apropiere cauzată în primul rând de forțele tip van der Waals și aglomerarea lor care conduce la fenomene nedorite ca sedimentare, floculare, aglomerare, separare etc. Cantitatea de astfel de substanțe variază între 0,2 și 0,8% raportat la cantitatea de pigment.

Substanțele tensioactive utilizate în acest scop sînt formate dintr-o grupă hidrofobă (oleofilă, lipofilă) și din grupe hidrofile, ionizante, solubilizante.

Ele pot fi anionice sau anioactive corespunzînd formulei generale $R-CO_2^-Me^+$ sau $R-SO_3^-Me^+$ (de exemplu: săpunurile, sulfații de alchil, alchil sulfonații, alchilaril sulfonații); cationice (de exemplu: aminele grase — primare și sărurile lor, secundare și terțiare, diaminele grase și sărurile lor — acetati, adipați, oleați, sărurile de amoniu cuaternare, aminele și amidele grase etoxilate în mediu acid:) neionice (acizi grași, alcoolii grași sau alchilfenolii etoxilați) și amfotere.

S-a încercat caracterizarea mai bună a substanțelor tensioactive prin sistemul HLB (balanța hidrofil/lipofil). De exemplu: HLB-ul acidului oleic este 1 iar al lauril sulfatului de sodiu este 40, intervalul de la 1 la 10 cuprinzînd produsele lipofile iar de la 11 la 40 cele hidrofile. S-a determinat acest indice pentru fiecare produs tensioactiv în parte și pentru lianții folosiți încercîndu-se astfel a se stabili dispersanții cei mai potriviți pentru diferite cupluri pigment-liant.

Alegerea celei mai potrivite substanțe tensioactive pentru a ușura dispersarea unui pigment într-un liant este dificilă și depinde de mai mulți factori dintre care forma pigmentului (sistem cristalin, grosime particule, mărime aglomerate), caracterul pigmentului (hidrofil, lipofil) și de natura liantului. Pentru a ușura umectarea liantului se folosește o substanță tensioactivă care micșorează tensiunea interfacială solid/lichid astfel încît lichidul să poată pătrunde ușor și rapid în aglomeratele de pigment și să dislocuiască aerul, gazele și umiditatea existentă. Ca urmare acestei acțiuni și sub influența forțelor aplicate aglomeratele se distrug și particulele rămîn învelite de liant. În cazul în care între pigment și liant nu există afinitate (unul fiind hidrofil și altul hidrofob) în afară de acțiunea de umectare a aglomeratului trebuie să se asigure fiecărei particule o afinitate diferită de cea originală și potrivită cu a liantului în care trebuie dispersat pigmentul.

În general, pigmenții anorganici și materialele de umplură sînt indiferenți față de mediul de dispersie fie că acesta este hidrofil sau hidrofob. Se pot cita ca excepții negrul de fum, pulberile metalice și albastrul de fier. În schimb cei mai mulți pigmenți organici sînt fie hidrofilii, fie hidrofobi puțini fiind indiferenți. Din această cauză mai ales în cazul acestora este necesară utilizarea substanțelor tensioactive la dispersare.

Dintre substanțele tensioactive utilizate în mai mare măsură la fabricarea vopselelor și cernelurilor poligrafice se citează substanțe anionactive ca săpunurile de acid oleic sau stearic, alchilic, aril și alchilaril sulfat și sulfonații și neionici (derivați etoxilați ai substanțelor care conțin grupe reactive hidroxilice).

Se mai folosesc încă pentru vopsele de ulei și alchidice simple cu pigmenți anorganici lecitina.

7.2.2. Substanțe care împiedică depunerea pigmenților [1, 4]

Din cauza diferenței de greutate specifică între unii pigmenți și materiale de umplură (oxizi de fier, barită etc.) și lianții în care sînt dispersați precum și datorită tendinței particulelor dispersate de a se reaglomera sub acțiunea forțelor tip London și van der Waals, aceștia din urmă au tendința la o depozitare de mai lungă durată să se aglomereze și depună la fundul ambalajelor.

Tendința de sedimentare este influențată și de viscozitatea liantului, de dimensiunile particulei de pigment deoarece ea respectă legea lui STOCKES și anume:

$$v = \frac{2}{9} g \frac{(d_p - d_l) \times r^2}{V} \quad \text{în care:}$$

v este viteza de cădere a particulelor;

d — densitate (particulă, liant);

r — rază particulă;

V — viscozitate liant.

Aceste sedimente uneori se redispersează ușor prin amestecare energetică dar în alte cazuri nu se redispersează sau se redispersează prost, produsul rămînînd neomogen.

Trebuie ținut seama că deși pigmenții cu particule mai mari au tendință mult mai marcată de sedimentare ca cei micronizați totuși sedimentul dat de aceștia este mai ușor de redispersat decît cel dat de pigmenții micronizați care este mult mai compact.

Pentru micșorarea tendinței de sedimentare a pigmenților în vopsele este necesară pe de o parte o dispersare foarte bună a pigmenților și deasemenea dacă este posibil utilizarea unor lianți cu viscozitate crescută. În consecință aceleași substanțe care ușurează dispersarea pigmenților împiedică și tendința de sedimentare a lor. La folosirea acestora este foarte importantă dozarea acestora deoarece o supradozare poate reschimba caracterul pigmentului din oleofil din nou în hidrofil și astfel provoacă separarea lui.

Uneori — mai ales în vopsele de ulei sau alchidice cu uscare la aer — se folosesc și substanțe care modifică structura liantului (de exemplu: stearatul de aluminiu), care îi dau o viscozitate structurală sau o tixotropie care nu împiedică aplicarea normală a vopselei.

7.2.3. Substanțe antioxidante

Lianții care formează peliculă prin oxido-polimerizare reacționează cu oxigenul nu numai în strat subțire după aplicare ci și în ambalaj la suprafața de contact cu aerul. Deaceia, la scurt timp după ambalare la suprafața vop-

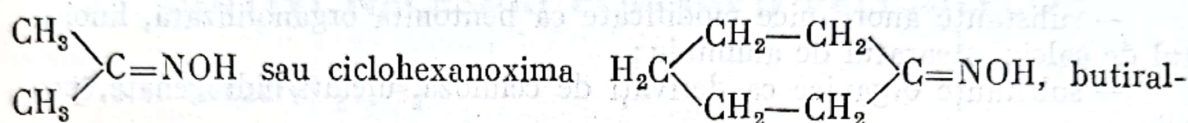
selei se formează o piele, un strat de obicei nepigmentat sau slab pigmentat oxidat care trebuie îndepărtat înainte de vopsire.

Pentru micșorarea tendinței de formare pielei, ambalajele trebuiesc cit mai complet umplute. Uneori se practică și turnarea pe suprafața vopselei a unui produs (solvent, terebentină) care să împiedice contactul aerului cu vopseaua și să dizolve pielea eventual formată. Acest procedeu este folosit mai ales la depozitarea în fabricile de vopsele a produselor în rezervoare înainte de ambalare sau în vasele de lucru în timpul vopsirii (în pauze).

Frecventă este însă utilizarea substanțelor antioxidante care fac parte fie din categoria fenolilor fie a oximelor.

Dintre fenoli se folosesc metoxifenolul, terțbutilcatehnia, hidrochinona, metilhidrochinona etc.

Dintre oxime se folosesc mai ales metilcetoxima



doxima $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{NOH}$.

Substanțele fenolice deși foarte active reduc sicativitatea lianților pe cind oximele acționează prin formarea unor complexi cu metalul din sicativ, în strat subțire deci după vopsire oxima se evaporă și metalul din sicativ își reia rolul de catalizator al oxido-polimerizării.

7.2.4. Substanțe care reglează rezistivitatea produsului [1, 4]

O vopsea poate fi făcută aplicabilă cu pistolul electrostatic prin alegerea unor solvenți potriviți.

Substanțe care servesc rezistivitatea produselor respectiv scad conductibilitatea lor sînt de exemplu alcoolii (butanolul care are o conductibilitate de $9,10 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, dimetilformamidă $6 \cdot 10^{-8}$) spre deosebire de toluen care are o conductibilitate de $1,4 \cdot 10^{-4}$.

7.2.5. Substanțe antispumante [1, 4]

Formarea spumei este un factor care îngreunează atât fabricația vopselelor cît și aplicarea lor. La fabricație lungeste considerabil duratele de dispersare, unele produse din această cauză nu pot fi dispersate decît în mori cu bile sau în mori cu perle de presiune care suportă suprapresiunea provocată de spumă (de exemplu: vopselele emulsionate și cele solubile în apă). La aplicare dau bule care spărgîndu-se prea tirziu dau pelicule cu cratere, înțepături etc.

Spuma poate fi evitată prin lucru sub vacuum ceeace este rareori posibil.

Utilizarea unor substanțe de obicei necompatibile sau prost compatibile cu vopseaua respectivă și care reduc tensiunea superficială poate împiedica sau reduce formarea spumei.

În vopselele solubile în apă se folosesc astfel hidrocarburi alifatice (white spirit sau petrol), uleiuri siliconice, semiesteri, derivați de acizi grași, esteri modificați de polieteri glicoli.

În vopselele cu solvenți se folosesc mai ales uleiurile siliconice, hidrocarburile fluorurate și alți compuși chimici conținînd fluor.

7.2.6. Substanțe care regleză viscozitatea [1, 2, 3, 4]

Reglarea consistenței vopselelor se face în primul rând prin alegerea liantului, amestecului de solvenți precum și a raportului pigment/liant.

Uneori însă nu se poate obține consistența dorită numai prin variația raportului dintre acești componenți ai vopselelor și se utilizează aditivi care pot crește consistența sau unii care o reduc.

Substanțele utilizate curent pentru creșterea viscozității care de fapt accentuează caracterul ei pseudoplastic sau chiar ajungerea la stadiul de tixotropie sînt:

- substanțe anorganice ca bioxidul de siliciu, hidroxidul sau oxidul de aluminiu, silicați ca bentonita (montmorillonitul) sau cu structură lamelară sau fibroasă (caolină, asbest);

- substanțe anorganice modificate ca bentonita organofilizată, linoleatul de calciu, stearatul de aluminiu;

- substanțe organice ca derivați de celuloză, uleiuri hidrogenate, proteine;

- rășini sintetice (oligomeri sau chiar polimeri) ca rășinile poliamidice, polivinilalcool, poliacrilați și polimetacrilați, poliacrilamidele etc.

Acțiunea de creștere a viscozității vopselelor este dată prin diferite mecanisme depinzînd de structura substanței folosite.

Astfel, la produsele organice în cea mai mare parte macromoleculare acționează forțele intermoleculare care produc legături de hidrogen sau de tip covalent, care ușurează formarea aglomeratelor care se desfac ușor la agitarea vopselei dar se refac imediat la terminarea agitării. În alte cazuri avem de a face cu solvatarea unor produse sau unor structuri din produse care conduc la îngroșarea vopselei.

De multe ori se folosesc produse sub formă de gel care este peptizat în compoziție sau produse care sînt foarte aproape de punctul de gelifiere.

Aproape pentru toate aceste produse există o cantitate minimă necesară pentru a avea efect, cantitate care asigură o distanță suficientă între particulele de îngroșător pentru a avea loc formarea legăturilor de hidrogen, covalente, de tip van der Waals etc. A doua condiție este perfectă dispersare a aditivului în vopsea.

7.2.7. Substanțe stabilizante [1, 4]

Din această categorie fac parte substanțele biocide care împiedică atacarea și descompunerea vopselei de către bacterii și ciuperci. Tot aici pot fi incluse și substanțele antivegetative cu acțiune contra algelor, scoicilor etc.

Produsele accesibile descompunerii datorită bacteriilor sau ciupercilor sînt vopselele emulsionate și vopselele solubile în apă. Acest atac are loc mai ales în cursul depozitării. La vopselele solubile în apă atacul poate avea loc și în cursul vopsirii prin imersie sau electrodepunere în cursul cărora avem de a face cu o baie de vopsea deschisă supusă acțiunii microorganismelor și ciupercilor.

Ca biocide se folosesc substanțe anorganice ca clorura de zinc, oxidul de zinc, metaboratul de sodiu, florurile alcaline, acidul boric, oxidul cupros, oxidul mercuric, arsenitul de cupru sau substanțe anorganico-organice ca oxidul

de tributil staniu, acetat fenil mercuric, dodecil succinatul fenil mercuric, chinoleatul de cupru precum și substanțe pur organice (pentaclorfenolatul de sodiu, paraclormetacresolul, *N*-metilolcloracetamida, cloracetamida, tioftalimida).

În vopselele emulsionate și cele solubile în apă se folosesc substanțe neutralizante. Emulsiile de acetat de polivinil și chiar cele acrilice se livrează cu o ușoară aciditate dar înainte de a fi folosite la producerea vopselelor trebuie aduse la un pH alcalin cu amoniac, mono, di, sau trietanolamină, morfolină. Aceleași baze împreună cu trietilamina se folosesc și la neutralizarea rășinilor sintetice solubile în apă acide, iar pentru neutralizarea celor alcaline se folosesc acidul formic, acetic, tartric etc.

7.3. ADITIVI NEȚESARI FORMĂRII PELIȚULELOR

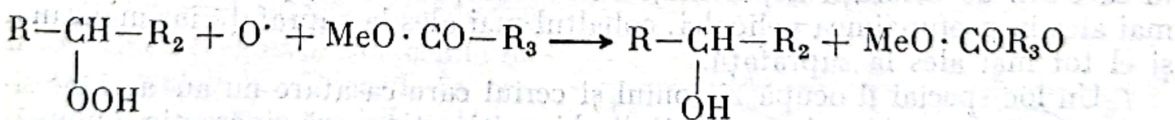
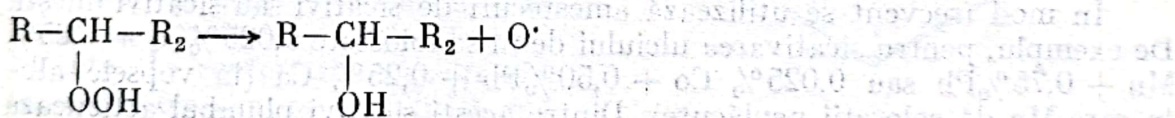
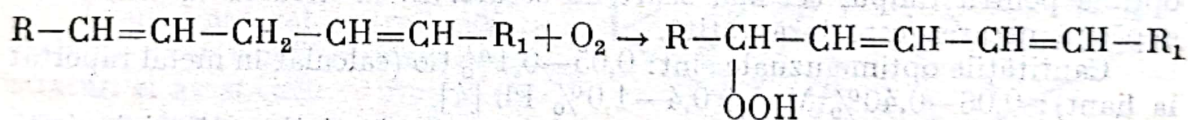
7.3.1. Sicativi [1, 4]

Vopselele cu uscare la aer pe bază de ulei sau rășini acrilice conțin în compoziția lor sicativi care sînt catalizatori de oxidare fără care timpul de formare a peliculei ar fi atît de lung încît nu ar fi practicabil.

Sicativii sînt combinații ale unui acid organic cu anumite metale polivalente care prezintă cel puțin două grade de oxidare.

În prezența oxigenului din aer ele trec de la gradul de oxidare inferior la cel superior, apoi cedează uleiului oxidabil acest oxigen astfel fixat pentru a reveni la gradul de oxidare inferior. Acest proces se repetă pînă ce uleiul este suficient oxidat.

Sicativii nu sînt catalizatori ci activatori ai descompunerii peroxizilor care se formează la legăturile duble ale uleiului.

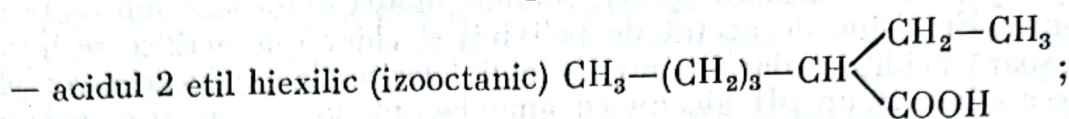
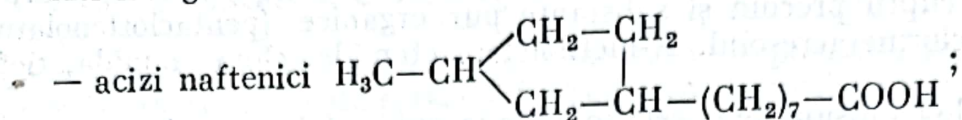


Peroxidul formează împreună cu metalul combinații care se descompun ușor dînd suficientă energie pentru a realiza trecerea de la peroxid la produsul oxidat.

Eficacitatea diferitelor metale este următoarea pentru:

- ulei de in — Co, Mn, Ce, Pb, Fe, Cu, Ni, Zn;
- ulei de tung — Co, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Ni;
- ulei de tung polimerizat — Co, Ce, Cu, Mn, Fe, Ni, Pb, Zn;
- rășină poliesterică (stiren) — Co, Fe, Mn, Cu;
- poliuretani — Zn, Sn, Fe, Mn.

Acizii organici cei mai utilizați sînt:

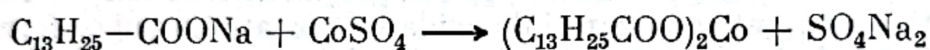


— acizii C_9-C_{11} (acizii grași saturați, alifatici mai ales secundari și terțiari);

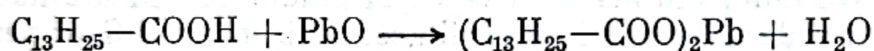
— acizii grași din ulei de in, ulei de ricin deshidratat, ulei de tall;

— acizii rezinici (mai ales acid abietic).

Sicativii se produc din săpunurile de sodiu ai acestor acizi prin reacție cu săruri ale metalelor respective ca de exemplu: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sau $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ etc.



Mult practicat în trecut era procedeul prin topire în care reacția avea loc la cald între acidul organic și oxidul sau hidroxidul metalului respectiv, de exemplu:



Sicativii se livrează de obicei ca atare cu conținuturi în metal fixe de exemplu: 10%, 6% sau 3% Co, 9 sau 6% Mn, 30 sau 10% Pb, 8% Zn etc.

Pentru fiecare sicativ și fiecare liant trebuie determinată cantitatea optimă pentru timpul cel mai scurt de uscare. Dacă această cantitate este depășită uscarea este înrăutățită.

Cantitățile optime uzuale sînt: 0,05—0,1% Co (calculat în metal raportat la liant); 0,06—0,40% Mn și 0,4—1,0% Pb [4].

În mod frecvent se utilizează amestecuri de sicativi sau sicativi micști. De exemplu, pentru sicativarea uleiului de in se folosește 0,025% Co + 0,25% Mn + 0,75% Pb sau 0,025% Co + 0,50% Pb + 0,25% Ca (în vopsele albe în care Mn dă colorații neplăcute). Dintre acești sicativi plumbul acționează mai ales în profunzimea peliculei, cobaltul mai ales la suprafață iar manganul și el tot mai ales la suprafață.

Un loc special îl ocupă zirconiu și ceriu care ca atare nu au acțiune sicativă însă în combinație cu sicativi obișnuiți acționează sinergetic, îmbunătățind activitatea acestora.

Ei acționează combinîndu-se cu sicativi obișnuiți (mai ales cel de cobalt) și formînd un sistem redox care activează descompunerea peroxizilor inițiali formați în uleiuri.

Sicativii se introduc în vopsele după frecarea pigmentilor și a materialelor de umplură. Trebuie remarcat că unii pigmenti adsorb în timp sicativii și astfel la depozitare vopselele își pot pierde din capacitatea de uscare și trebuie corectate.

Un exces de sicativi grăbește îmbătrînirea peliculei și de aceea trebuie făcută o dozare foarte îngrijită a acestora.

7.3.2. Agenți antifloculanți [1, 4]

În mod frecvent, în emailuri se produce o separare a pigmentilor denumită flotare imediat după aplicare înainte de uscare, separare în cursul căruia unul din pigmenti se concentrează în anumite zone.

Există două mecanisme de apariție a acestui fenomen, unul vertical (cunoscut sub denumirea engleză de Floating) și unul orizontal (Flooding). Primul fenomen conduce la formarea unor celule hexagonale (celule Bénard) sau a unor dungii în peliculă iar al doilea fenomen conduce la separarea în straturi orizontale.

Cauzele apariției acestor fenomene sînt:

- curenții care se formează în stratul de vopsea în curs de uscare;
- diferențe mari de mobilitate ale diferiților pigmenti;
- floclarea unora din pigmenti într-un amestec.

În timpul formării peliculei, evaporarea solvenților care se găsesc în vopsea provoacă curenți turbionari. Prin evaporarea solvenților, care se găsesc la suprafață, se produce o răcire și o creștere a viscozității stratului superficial care devine mai greu și are tendința de a cădea spre fundul stratului în timp ce materialul din zonele inferioare mai ușoare (cu conținut ridicat în solvenți) mai cald, mai fluid are tendința de a se ridica la suprafață.

În mod natural, apare tendința stabilirii unui echilibru între aceste straturi și acest ciclu — urcare, etalare sau întindere — coborîre — se reproduce continuu dînd loc la turbulențe. În conformitate cu teoria lui Helmholtz asupra repartiției curenților, turbulențele se rezolvă în hexagoane neregulate sau celule denumite celulele lui Bénard. În centrul celulei apare o zonă de întîlnire mai înaltă în timp ce pereții celulei sînt așezați la un nivel inferior centrului.

Acești curenți turbionari scad din intensitate pe măsura ce stratul de vopsea crește în viscozitate. Ei apar atît în lacurile incolore cît și în cele pigmentate. În acestea din urmă pigmentii sînt atrași în acești curenți și deoarece ei au mobilități diferite se separă. Aceste mobilități diferite depind de mărimea particulei de pigment, de greutatea ei specifică și de gradul de umectare precum și de

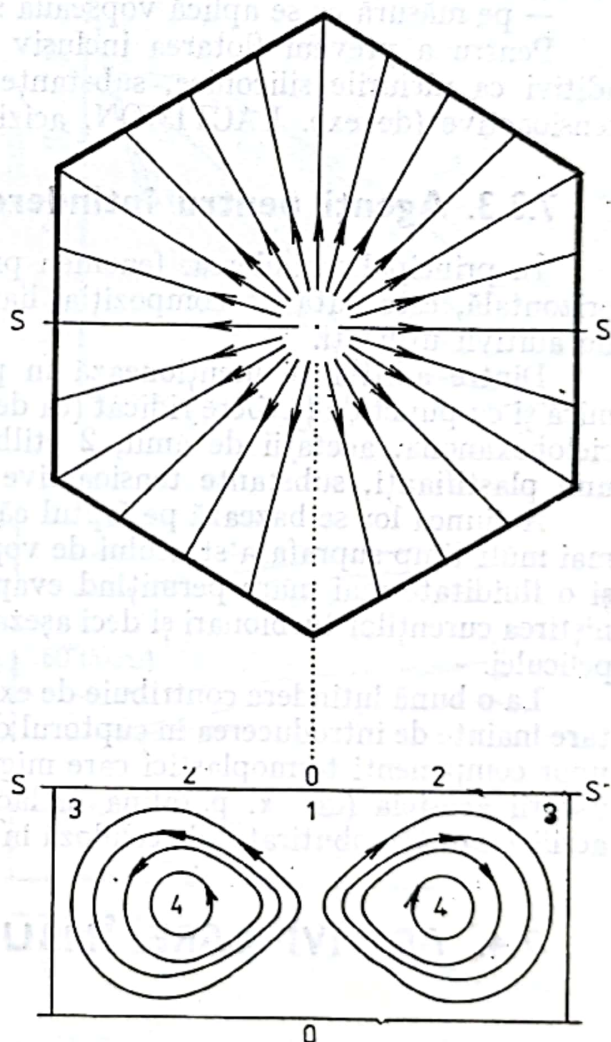


Fig. 7.1. Formarea celulelor Bénard.

tendința naturală de floclare a unor pigmenți. Astfel S.H. Bell [4] a calculat că mobilitatea relativă a unor pigmenți este de:

bioxid de titan	—	2—10;
oxid galben de fier	—	25;
albastru de fier	—	500;
negru de fum	—	100 000.

Floclarea pigmentilor este de fapt o coagulare slab coezivă a anumitor particule de pigment. În peliculă ea se manifestă prin repartiția neomogenă a pigmentilor și micșorarea puterii lor de colorare.

Aceste fenomene de flotare și floclare conduc la următoarele defecte ale peliculei:

— aceeași vopsea aplicată prin diferite metode (pensulă, imersie, stropire, rolă) dă nuanțe diferite;

— la frecare în stare umedă sau semiumedă locul frecat va avea altă nuanță;

— pe măsură ce se aplică vopseaua se obțin nuanțe diferite.

Pentru a preveni flotarea inclusiv floclarea, sîngerarea, se pot folosi aditivi ca uleiurile siliconice, substanțe îngroșătoare și mai ales substanțe tensioactive (de ex. LACTIMON, acizii aminometilfosforinici).

7.3.3. Agenți pentru întindere [1, 4]

În principal întinderea, fenomen prin care se obține o peliculă perfect orizontală, este dată de compoziția liantului, de raportul liant/pigment și de aditivii utilizați.

Dintre aditivi se menționează în primul rînd solvenții cu volatilitate mică și cu punct de fierbere ridicat (ca de ex. alcooli superiori, eterii glicolici, ciclohexanona, acetatii de amil, 2 etilhexil, izoforona), uleiurile de silicon, unii plastifianți, substanțe tensioactive cu fluor.

Acțiunea lor se bazează pe faptul că prin volatilitatea lor scăzută mențin mai mult timp suprafața stratului de vopsea aplicat la o vîscozitate mai mică și o fluiditate mai mare permițînd evaporarea tuturor celorlalți solvenți, liniștirea curenților turbionari și deci așezarea normală a tuturor componentelor peliculei.

La o bună întindere contribuie de ex. și asigurarea unei perioade de zvîntare înainte de introducerea în cuptorul de uscare a emailurilor auto; utilizarea unor componenți termoplastici care migrează la suprafața peliculei în timpul uscării acesteia (de ex. parafina în lacurile poliesterice nesaturate, rășinile acrilice sau acetobutiratul de celuloză în emailurile pentru ambalaje metalice).

7.4. ADITIVI CARE ÎMBUNĂTĂȚESC CARACTERISTICILE PELICULEI

7.4.1. Agenți matizanți [1, 4]

Aditivii care îmbunătățesc întinderea peliculei sînt aceia care îi îmbunătățesc și luciul (uleiuri siliconice, solvenți greu volatili, acizi organici). De multe ori însă se cer pelicule nelucioase fie ele mate sau semimate, fie structurate (cu efecte diverse).

Astfel în industria optică este necesar să se elimine orice reflexie a lumini pe suprafețele interioare astfel încât să existe o absorbție completă a ei. Suprafețele exterioare ale aparatelor optice trebuie și ele să reflecte cât mai mult posibil lumina pentru a evita greutatea de manipulare a aparatului respectiv. Evitarea reflexiilor care pot la un moment dat orbi temporar o persoană este importantă și în interiorul autovehiculelor, de exemplu la tabloul de bord și accesorii. Cel mai mare consumator de pelicule mate este industria mobilei unde ele contribuie la odihnirea ochiului în contrast cu agresivitatea unei suprafețe foarte lucioase.

Cea mai simplă metodă de matizare utilizată de foarte mulți ani este creșterea conținutului peliculei în pigmenți și materiale de umplură peste concentrație critică în volume a pigmentului (CCVP).

Deoarece se obțin pelicule cu rezistențe scăzute această metodă nu se mai practică decât în cazuri rare (de ex. în unele vopsele emulsionate de interior). Metoda nu putea fi în orice caz aplicată decât la produse pigmentate ori în ultimii ani industria mobilei a cerut cu insistență lacuri incolore mate sau semimate.

Pentru aceste scopuri se folosesc două tipuri de aditivi: silicați sau bioxid de siliciu foarte fin sau polimeri sub formă unor granule cu diametre de ordinul micronilor.

Bioxidul de siliciu obținut pe diferite căi (prin precipitare sau termic — prin calcinare, geluri de silice micronizate, aerogeluri cu dimensiuni extrem de mici ale particulei cu suprafață specifică extrem de mare având totuși un indice de absorbție de ulei relativ mic din cauza fineței extreme a spațiilor interne și a interacțiunii care există între particulele de silice (legături de hidrogen).

Efectul de matizare este dat de rugozitatea suprafeței peliculei. Particulele de silice dispersată prin mijloace nu prea energice (disolvere, mașini

de frecat cu un valț), se ridică la suprafața peliculei unde dau grade de mat diferite depinzând de mărimea particulelor (de obicei între 1—7 μ) de cantitatea utilizată, de liantul folosit, de aparatul cu care s-a făcut dispersia și de durata dispersiei (fig. 7.2).

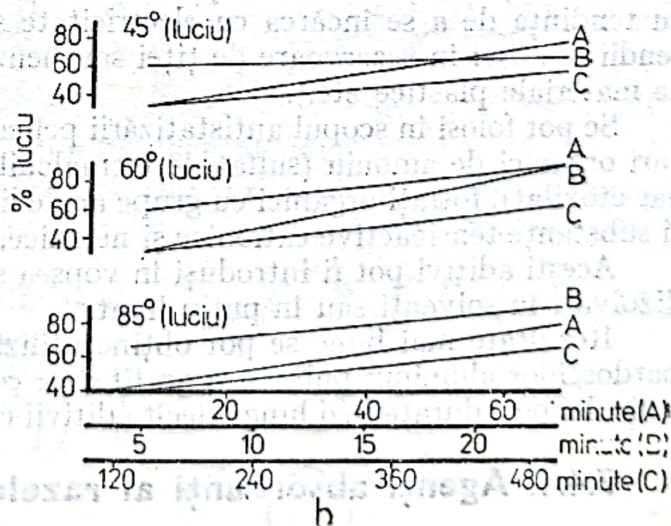
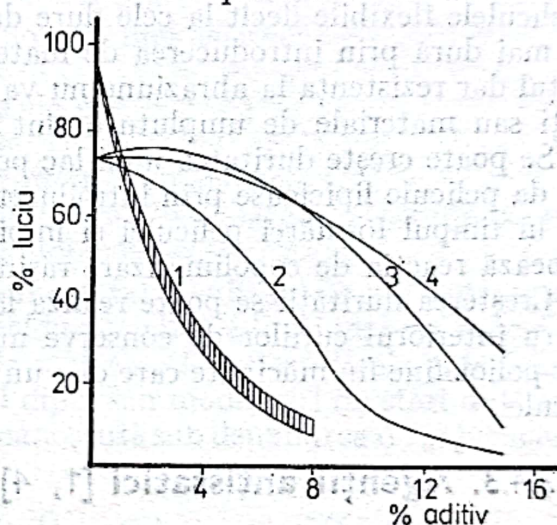


Fig. 7.2. Reducerea luciului în funcție de natura și cantitatea de aditiv.

Polimerii (polietilenă, polipropilenă, copolimeri ai acestora) sînt mai dificil de dispersat în lac cerînd o tehnologie mai complicată și mai strictă, însă dau efecte de mat mai calde, mai plăcute.

7.4.2. Agenți pentru creșterea durității [1, 4]

Duritatea unei pelicule depinde în primul rînd de liantul folosit. Ea este de obicei atinsă la un timp oarecare după formarea peliculei (1—7 zile) și în continuare se modifică în timpul îmbătrînirii pînă cînd filmul devine sfărîmicios. Peliculele se deosebesc între ele în ceea ce privește duritatea, unele pot fi dure și plastice care se deformează reversibil altele dure și elastice care se deformează ireversibil și în sfîrșit altele dure ca sticla (la lovire plesnesc). Duritatea nu poate caracteriza singură peliculă, ea trebuie legată de rezistența la abraziune și de flexibilitatea ei. Rezistența la abraziune este mai mare la peliculele flexibile decît la cele dure dar sfărîmicioase. O peliculă se poate face mai dură prin introducerea de materiale de umplutură dure ca de ex.: cuarțul dar rezistența la abraziune nu va crește decît dacă particolele de pigmenți sau materiale de umplutură sînt bine umectate și legate prin liant.

Se poate crește duritatea unui lac poliesteric nesaturat care are tendința de a da pelicule lipicioase prin introducerea parafinei care migrează la suprafață în timpul formării peliculei și împiedică contactul ei cu oxigenul care inhibează reacția de copolimerizare rășină poliesterică — stiren.

Creșterea durității se poate realiza la o serie de lacuri ca de ex.: aceloră pentru interiorul cutiilor de conserve unde se poate realiza și prin adaosul unor poliolefine fin măcinate care dau un efect de alunecare (slip) la suprafața peliculei.

7.4.3. Agenții antistatici [1, 4]

Peliculele fiind de obicei prost conducătoare de căldură și electricitate au tendința de a se încălca cu electricitate statică ceea ce poate provoca incendii (de ex.: în rezervoare de țitei sau benzină, pardoseli antiacide pe bază de materiale plastice etc.).

Se pot folosi în scopul antistatizării peliculelor aditivi ca: compuși cuaternari organici de amoniu (sulfat de tetraalchilamoniu, amoniuetilsulfat cuaternar etoxilat), fosfați organici cu grupe acide libere (fosfat monobutlic) precum și substanțe tensioactive cationice și neionice.

Acești aditivi pot fi introduși în vopsea sau aplicați ulterior prin stropire dizolvați în solvenți sau în puțin liant.

Rezultate mai bune se pot obține utilizînd în formularea vopselelor sau pardoselilor aluminiu pulbere și grafit care conferă conductibilitatea necesară peliculei pe o durată mai lungă decît aditivii citați mai sus.

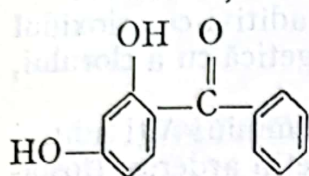
7.4.4. Agenți absorbanți ai razelor ultraviolete [1, 4]

Unul din factorii care contribuie la îmbătrînirea rapidă a peliculelor este radiația solară. Dintre radiații efectul cel mai nociv îl au radiațiile ultraviolete (ele avînd lungimi de undă sub 400 nm) iar dintre acestea acele care au lungimi de undă de 290—300 nm. Razele ultraviolete produc degradarea polimerilor, peliculele devenind mai gălbui, mai sfărîmicioase, nelucioase, mai puțin rezistente la umiditate și la agenții chimici.

Rezistența la ultraviolete a unei pelicule depinde de natura polimerului, de grosimea stratului și de intensitatea radiațiilor care atacă pelicula.

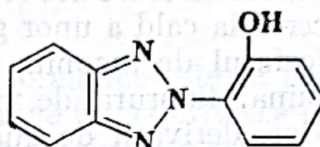
Nu însă în toate cazurile se pot astfel realiza condiții favorabile de aceea se recurge la utilizarea aditivilor care absorb razele ultraviolete, lăsând să treacă cele vizibile. Aceștia fac parte din clasa:

— derivaților de benzofenonă ca de ex.:



2,4, dihidroxibenzofenonă sau 2,2', 4,4' -tetrahidroxi-benzifenonă, 2 hidroxi 4 metoxi benzofenonă 2 hidroxi 3,5, diclorbenzofenonă etc.

— derivaților de benzotriazol



— acilații ca de ex.: etil 2 ciano 3,3 difenilacrilat

— salicilați (fenilsalicilat etc.)

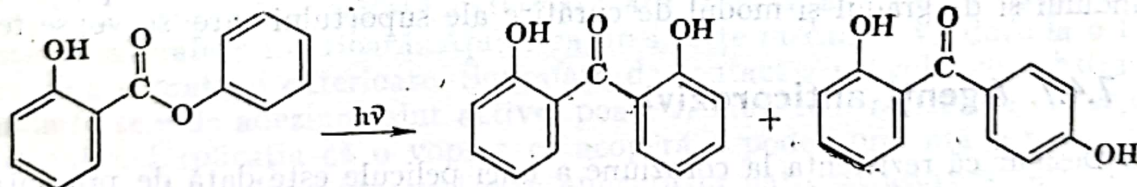
— derivați organici de nichel ca de ex.:

— nichel bis (octilfenol) sulfură

— 2,2' tio bis (4 tertoctilfenolat/nbutilaminănichel)

— alți derivați ca de ex: *m*-hidroxifenilbenzoatul, diizopropilxantogenatul, derivați de oxazolină, amine cu împiedicări sterice.

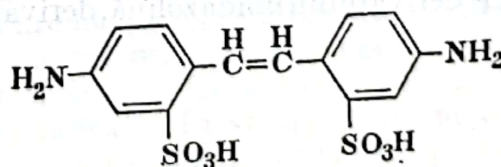
În afară de aditivii clasici care absorb razele ultraviolete și le transformă în energie nevătămătoare (mai ales căldură) există aditivi mai noi care extrag razele ultraviolete din mănunchiul de raze care lovește pelicula și le folosește pentru a produce schimbări tip dipol-dipol sau modificări de stări de activare de ex.: ale grupelor carbonil (acțiune cunoscută sub denumirea de „Quenching“) de ex.:



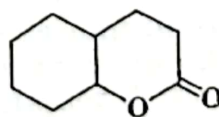
salicilat de fenil $\rightarrow$ 2,2' și 2,4' dihidroxibenzofenonă

Aditivii absorbanti de ultraviolete sînt utilizați mai ales în lacurile incolore pentru mobilă, lacurile metalizate auto, lacuri nitrocelulozice, lacuri pentru sticlă etc.

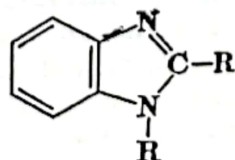
Acțiunea lor în emailurile albe poate fi ajutată de adaosul de înălbitori optici care transformă o parte din lumina de zi în lumină albastră (de ex.: derivații de stilben ca 4,4' diamino stilben 2,2' di-sulfonic)



derivați ai cumarinei



sau de benzoxazol.



7.4.5. Aditivi ignifugi [1, 4]

Peliclele de lacuri și vopsele sînt inflamabile, uneori chiar foarte inflamabile,

Doar lianții care conțin clor în moleculă (policlor-butadienă, copolimerii de clorură de poliviniliden, cauciuc clorurat) au o inflamabilitate redusă.

Capacitatea ignifugă a peliculei poate fi crescută prin aditivi ca trioxidul de stibiu care este un pigment alb a cărui acțiune este sinergetică cu a clorului, a bromului, a fosforului sau azotului din liant.

Acțiune ignifugă asemănătoare are și hidroxidul de aluminiu. Alți aditivi se bazează pe producerea la cald a unor gaze care nu întretin arderea (fosfatul de amoniu, polifosfatul de amoniu, boratul de amoniu, percloratul de amoniu, metilolmelamina, fluorura de viniliden, diciandiamida, uree și melamina și derivatele lor, derivații de guanidină).

Există deasemenea materiale de umplutură care la temperatură mai ridicată produc bariere sticloase care împiedică propagarea incendiului (silicați naturali sau sintetici, borați).

O categorie importantă de aditivi ignifugi sînt cei ce conțin clor sau brom ca de exemplu: plastifianții clorurați (tricloretilfosfatul).

7.4.6. Agenți de creșterea aderenței [1, 4]

Îmbunătățirea aderenței la suport a lacurilor se poate realiza prin utilizarea unor materiale de umplutură cu structura plată (talc), a unor substanțe tensioactive fluorurate, a unor complexi de crom — metacilați, a unor monomeri acrilici, a rășinilor poliamidice sau poliaminoamidice.

Totuși aderența la suport este dată de compoziția liantului respectiv a grundului și de gradul și modul de curățire ale suportului care se vopsește.

7.4.7. Agenți anticorozivi

Desigur că rezistența la coroziune a unei pelicule este dată de prezența pigmentilor anticorozivi și a lianților care dau pelicule impermeabile. Totuși există aditivi care în unele cazuri o pot mări. Dintre aceștia se pot cita unele sortimente de tanin ca de exemplu cel de valonee, substanțe tensioactive ca cele derivate din imidazolină, derivații de acetilenglicol, metaboratul de bariu etc.

8. PROPRIETĂȚI MECANICE ȘI VISCOELASTICE

8.1. INTRODUCERE

Pelicula uscată a unei acoperiri organice este în general foarte subțire. În cazul unui lac incolor, pelicula ajunge în majoritatea cazurilor la o grosime de 10–20 μ , datorită conținutului redus de corp a soluției respective. Grosimea totală a unui sistem de vopsire, obținută prin aplicarea mai multor straturi, este de 100 până la 150 μ și numai în cazuri speciale, cum sînt acoperirile cu bitum, grosimea peliculei poate ajunge pînă la 1 mm.

Condițiile celor două suprafețe ale peliculei sînt total diferite. O suprafață este în contact cu mediul exterior, care este în mod normal aerul, dar care poate fi de asemenea și apă sau un alt lichid. Cealaltă suprafață este în contact cu suprafața unui solid, cum ar fi lemnul sau metalul și este ancorată de această suprafață prin forțe de atracție. Diferența între cele două suprafețe rezultă printr-o anizotropie mai mult sau mai puțin marcată a peliculei.

Evaporarea solventului și procesul de autooxidare-uscarea în prezența aerului, au loc de la suprafața care este în contact cu aerul. Din acest motiv, partea exterioară a peliculei are proprietăți diferite față de partea care se află în zona limitrofă cu suportul peliculei. Chiar după o perioadă foarte lungă, s-a demonstrat că suprafața exterioară are rezistența la rupere superioară față de suprafața interioară. Aplicarea unei forțe mecanice va duce la o forfecare a suprafeței exterioare. Suprafața de contact a peliculei cu substratul unde forțele de adeziune sînt active, poate fi mult mai rezistentă la forțele mecanice. Explicația că o vopsea ce acoperă o podea prezintă o rezistență în timp mai îndelungată, dacă este aplicată în patru straturi subțiri, decît dacă este aplicată într-un singur strat gros, are la bază considerentele de mai sus.

Proprietățile superioare ale peliculelor uscate la cuptor față de cele uscate la aer, pot fi explicate prin faptul că uscarea are loc pe toată grosimea filmului și datorită faptului că moleculele liantului se pot orienta mult mai repede, eliminîndu-se eforturile interne. Ca rezultat al acestor fenomene, stabilitatea mecanică este mai mare la temperaturi mai ridicate. În același timp, moleculele se pot orienta într-un mod care să permită ca centrii activi să vină într-un contact mult mai intim cu centrii activi ai substratului.

Anizotropia peliculelor de vopsea duce la dificultăți în măsurarea proprietăților filmului. Pe parcursul dezvoltării industriei de pelculogene, s-au dezvoltat o serie de determinări ale proprietăților de flexibilitate, rezistență la lovire, rezistență la abraziune, rezistență la zgîriere și duritate ale acoperirilor organice. Majoritatea acestor determinări se fac asupra acoperirilor care sînt aplicate pe substrat, ca de exemplu tablă metalică. Aceste determinări practice sînt rapide și ușor de executat, majoritatea lor simulînd tipul de proces care deteriorează acoperirea organică în timpul exploatării.

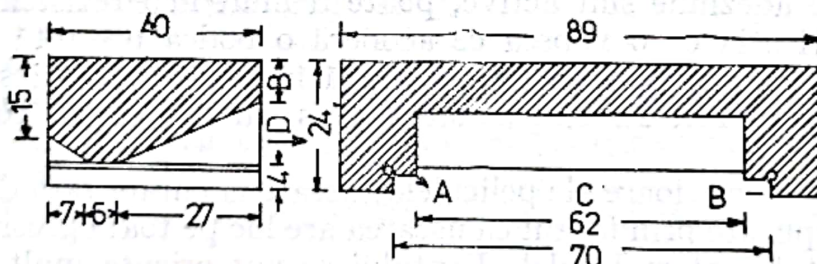
Dificultățile inerente în obținerea unor metode obiective de determinare a proprietăților acoperirilor organice, a dus la dezvoltarea excesivă a acestor metode empirice, unele cu rezultate mai bune, altele mai slabe, ceea ce a impus necesitatea studierii unor noi metode obiective. Unele din determinările folosite în trecut nu se corelează cu performanțele noilor tipuri de acoperiri apărute în ultimii ani. Ca urmare, cercetătorii din domeniul acoperirilor organice caută să realizeze o înțelegere mai profundă a proprietăților mecanice ale peliculelor și a relațiilor acestor proprietăți cu performanțele acoperirilor.

Acoperirile organice sînt materiale viscoelastice. Studiul mecanic al materialelor viscoelastice a devenit în ultimul timp un domeniu foarte vast al cercetării. [1—5] Discuțiile pe care le vom prezenta în continuare se vor referi asupra comportării mecanice a acoperirilor și vor cuprinde: principiile mecanice de bază, metode experimentale pentru determinarea comportării viscoelastice, influența structurii chimice asupra comportării viscoelastice și alte observații legate de corelarea rezultatelor determinărilor cu performanțele practice ale acoperirilor organice.

8.1.1. Grosimea peliculei

Rezultatele multor determinări ce se efectuează pe pelicule sînt influențate în mare măsură de grosimea filmului. Din acest motiv, este necesar de a avea metode mecanice care să permită aplicarea unor filme de grosimi cunoscute pe un substrat oarecare, de obicei pe o placă de sticlă sau metal. Cea mai simplă metodă și pe larg folosită este trăgătorul. Acesta constă dintr-o lamă de oțel (fig. 8.1), care se prîjină pe două planuri de trageră A și care poate fi mișcat — manual sau mecanic — după cum se vede din figură. Prin aplicarea unei pelicule se obține o grosime udă de circa 50—60% față de distanța dintre lamă și substrat.

Grosimea filmului după uscare poate fi măsurată cu un micrometru sau nedestructiv prin folosirea unui aparat de măsurare electromagnetică.



8.1. Trăgătorul de pelicule:

A — planul de alunecare; B — planul marginal; C — orificiu de tragere.

8.1.2. Timpul de uscare

În timpul procesului de uscare se pot distinge diverse faze ale procesului, descrise ca uscat la praf, uscat la atingere, uscat în profunzime sau uscat la duritate.

Faza de uscat la praf este aceea în care particule de nisip sau sfere mici din sticlă, de un diametru de cca. 0,2 mm, răsfirate cu grijă pe suprafața orizontală a filmului, nu se lipesc de peliculă și pot fi îndepărtate în totalitate prin ștergere cu un deget sau printr-o periere ușoară cu ajutorul unei perii moi din păr de cămilă.

Faza de uscat la atingere este aceea în care o hîrtie de dimensiuni măsurate, ca de ex. o hîrtie circulară de filtru de 200 g, avînd un diametru de 22 mm, poate fi desprinsă de pe pelicula aplicată pe o placă de sticlă, fără ca nici pelicula și nici hîrtia să sufere vreo deteriorare.

Faza de uscat în profunzime poate fi considerată ca realizată atunci cînd un obiect metalic greu nu mai lasă nici o urmă pe pelicula aplicată pe o placă de sticlă.

Aceste definiții ale timpului de uscare au fost introduse de standardizarea suedeză și cu toate că suferă de o precizie deosebită, se practică în prezent pe plan mondial.

8.1.3. Pelicula liberă

În studiul proprietăților viscoelastice ale peliculelor și în cercetarea spectrofotometrică în IR și RMN, este necesar de a se folosi pelicula sucată și eliberată de substrat. Literatura citează foarte multe metode în acest scop. [2]. Metoda clasică folosește tehnica amalgamării, pelicula fiind aplicată pe o folie de cositor întinsă pe o placă de sticlă. După uscare, folia împreună cu pelicula respectivă sînt îndepărtate de pe placa de sticlă și introduse într-o baie de mercur, care dizolvă foarte repede folia de cositor. În alte metode, pelicula este aplicată pe o folie solubilă în apă (eter de celuloză sau alcool polivinilic) și de care este apoi separată prin acțiunea apei. În ultimul timp se folosește ca suport polietilenă sau politetrafluoretilenă de care pelicula aderă foarte puțin. După uscare, filmul poate fi îndepărtat ușor. Astfel, dacă se folosește politetrafluoretilenă presată și polizată, se pot obține pelicule de grosimi în limita de $\pm 2\mu$ față de grosimea medie.

8.2. CONSIDERAȚII TEORETICE

8.2.1. Tensiunea, efortul de deformare și modulul

Din punct de vedere mecanic, o peliculă a unei acoperiri este un corp viscoelastic, ceea ce înseamnă că dacă o forță exterioară acționează asupra ei, deformarea este reversibilă, dar funcție de timp.

Dacă facem o analogie a peliculei cu un arc din oțel și pe care îl considerăm fără masă, cunoscut și sub denumirea de *corp a lui Hooke*, și aplicăm asupra acestuia o forță $\mathcal{T}$, corpul va răspunde instantaneu cu o deformare definită γ , după formula:

$$\gamma = \mathcal{T}/G$$

În formula de mai sus, $\mathcal{T}$ este tensiunea aplicată pe unitatea de suprafață și este cunoscută în reologie și sub denumirea de efort unitar (F/S_0). Tensiunea poate fi aplicată perpendicular pe suprafața corpului sau tangențial și în acest caz are denumirea de *tensiune de forfecare*.

Valoarea γ este *deformarea* și este exprimată și ca alungire relativă. Astfel, dacă asupra unei vergele l , se aplică o tensiune în direcția longitudinală axei sale și lungimea ei crește cu o cantitate Δl , deformarea devine

$$\gamma = \Delta l/l_0$$

Pe porțiunea OB (vezi fig. 8.2.) este valabilă legea lui Hooke, care leagă tensiunea $\mathcal{T}$ de deformarea γ pentru corpuri elastice și putem scrie, ținând cont de relația de mai sus

$$\mathcal{T} = G\gamma \quad \text{sau} \quad \frac{F}{S_0} = G \frac{\Delta l}{l_0}.$$

În fig. 8.2. punctul P reprezintă limita de proporționalitate, iar punctul E limita de elasticitate, după care începe domeniul deformațiilor plastice. Punctul critic S reprezintă limita de curgere (fluiditate), punctul B este limita de rezistență, iar punctul Z , ruperea materialului.

Constanta G este denumită și *modul de forfecare* și nu trebuie confundată cu modul de elasticitate E , respectiv modulul lui Young. Cele două constante sînt legate prin relația $E = G(2 + 2\nu)$, unde ν este raportul dintre contracția laterală și elongația longitudinală, ca urmare a tensiunii lineare.

Dacă tensiunea care acționează asupra arcului își încetează efectul, arcul revine imediat la dimensiunile sale inițiale. Tensiunea T este exprimată în dyn/cm^2 , iar deformarea ν este un număr fără dimensiuni.

Modulul G este o măsură a rigidității materialului și se exprimă în dyn/cm^2 . Un material dur are un modul de 10^{10} până la 10^{11} dyn/cm^2 , în timp ce un material cauciucos are un modul de circa 10^7 dyn/cm^2 . Modulul acoperirilor organice variază între 10 și 10^{11} dyn/cm^2 .

Un alt element mecanic care se comportă într-un mod diferit este recipientul cu piston. Acesta constă dintr-un cilindru umplut cu un lichid Newtonian, în care se poate deplasa, înainte și înapoi, un piston perforat (fig. 8.3.). Dacă se aplică o forță care să oblige pistonul să se deplaseze în cilindru, acesta va răspunde cu o deformare ce va crește pe măsură ce pistonul este deplasat

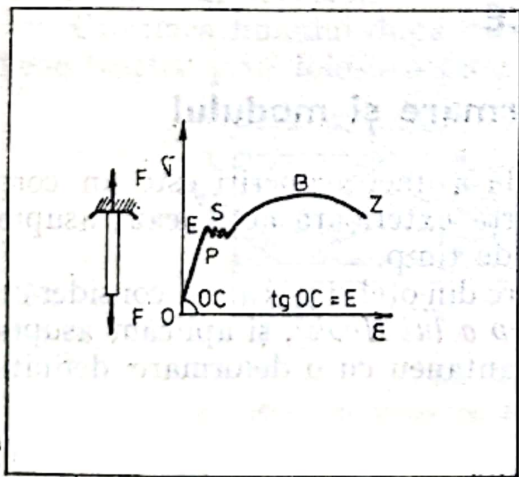


Fig. 8.2. Tensiunea elastică în funcție de deformare.

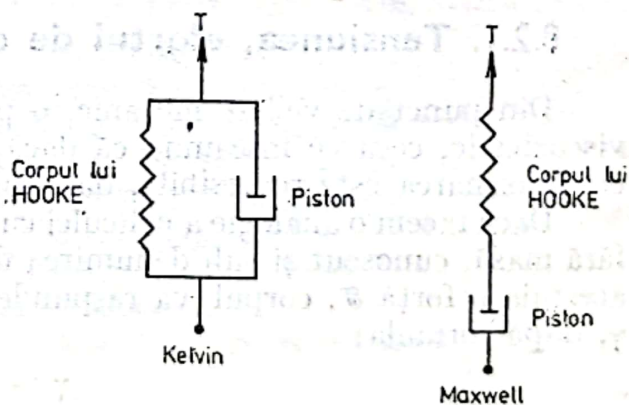


Fig. 8.3. Elemente mecanice cuplate.

spre exterior. Deformarea depinde în totalitate de timpul în care acționează forța exterioară și atunci când aceasta încetează, deformarea rămâne, pentru că pistonul nu depinde de nici o forță care să îi schimbe poziția. Energia aplicată a fost deci transformată în alte forme — energie calorică de fricțiune — care nu mai poate fi recuperată.

Formula care ne dă expresia matematică a acestui proces este:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\mathcal{T}}{\eta}.$$

Aceasta este ecuația ce leagă tensiunea $\mathcal{T}$ și viscozitatea η a lichidului Newtonian. Dacă cite un element din aceste tipuri sînt cuplate în paralel cu ajutorul unor legături rigide (fig. 8.3.) se formează un element nou, care este cunoscut ca element cu elasticitate întîrziată și este denumit în literatură ca element Kelvin [6].

Forța totală într-un element Kelvin este dată de ecuația

$$\mathcal{T} = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}.$$

Dacă tensiunea este eliminată ($\mathcal{T} = 0$), atunci

$$G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt} = 0$$

și soluția ecuației diferențiale este

$$\gamma_t + \gamma_0 e^{-(G/\eta)t}$$

unde γ_t este deformarea la timpul t , și γ_0 este deformare în momentul cînd tensiunea este eliminată. Astfel, prin îndepărtarea tensiunii, sistemul revine la forma sa inițială ($\gamma = 0$), după o curbă exponențială.

După un timp infinit, deformarea elementului va fi $\mathcal{T}/G$, aceeași pe care l-ar fi avut arcul de oțel dacă ar fi fost singur. Rezultă deci că efectul recipientului cu piston este de a întîrzia realizarea deformării, de unde vine și expresia de elasticitate întîrziată.

Dacă cele două elemente simple sînt cuplate în serie, apare un element cunoscut în literatură ca element Maxwell (fig. 8.3.). În acest caz, efortul este dat de ecuația

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\mathcal{T}}{dt} + \frac{1}{\eta} \mathcal{T}$$

Dacă elementul Maxwell este deformat cu ajutorul tensiunii $\mathcal{T}_0$ și apoi blocat în această poziție, $\frac{d\gamma}{dt}$ va deveni zero.

Ecuația precedentă devine atunci,

$$\frac{1}{G} \frac{d\mathcal{T}}{dt} = \frac{1}{\eta} \mathcal{T} = 0$$

și care după integrare

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_0 e^{-(G/\eta)t}$$

unde $\mathcal{T}_t$ este tensiunea la timpul t . Rezultă că tensiunea se relaxează exponențial cu timpul. După un timp egal cu η/G stressul decade la $1/e$ din valoarea sa inițială și raportul η/G este denumit din această cauză *timpul de relaxare*, iar procesul poartă numele de relaxare. În fig. 8.4. se prezintă relația dintre deformare și timp pentru cele două tipuri de elemente cuplate.

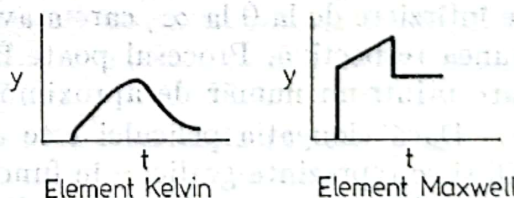


Fig. 8.4. Relația deformare-timp la tensiune constantă.

8.2.2. Spectrul mecanic al peliculei

O peliculă formată dintr-un polimer are atât proprietăți viscoase cât și elastice. Ca atare, comportarea ei poate fi exprimată în termeni de elemente cuplate de tip Kelvin sau Maxwell, prezentate anterior.

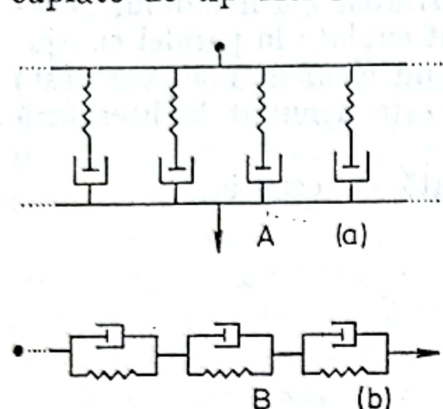


Fig. 8.5. *a* — elemente Maxwell în paralel; *b* — elemente Kelvin în serie.

Putem să ne imaginăm că o peliculă este formată dintr-un număr foarte mare de astfel de elemente, având viscozități și module de forfecare variate (fig. 8.5.). Putem opera cu două modele diferite: fie elemente Kelvin cuplate în serie, sau elemente Maxwell cuplate în paralel.

Modelul Maxwell este mai simplu pentru calculul matematic, atunci când determinăm tensiunile unui proces de deformare cunoscut, în timp ce modelul Kelvin este mai simplu, dacă se calculează deformările pornind de la tensiuni cunoscute. Se preferă însă în studiul peliculelor modelul Maxwell, pentru că deformarea este procesul primar ce are loc în pelicula

expusă influențelor exterioare, respectiv la schimbarea temperaturii sau a umidității sau când pelicula este supusă unor loviri, îndoiri sau elongații.

În cazul în care modulul de forfecare al unui element Kelvin este infinit de mare, el devine un element Newtonian. Dacă viscozitatea acestui element este însă mică, pelicula va prelua proprietățile unui lichid din momentul în care va începe să curgă sub influența unor tensiuni mici. Dacă, pe de altă parte, viscozitatea într-unul din elementele Kelvin este infinit de mare, el devine un arc de tip Hooke. Natura generală a peliculei nu se modifică în acest caz, dar ea se va comporta ca și un solid.

Elementele mecanice ale peliculei corespund cu forțele care acționează între atomi, între grupuri de atomi și între lanțurile de polimeri, respectiv forțe de valențe primare și secundare, posibilitatea rotațiilor etc.

Dacă luăm în considerare o peliculă detașată de un suport, proprietățile ei pot fi comparate cu o serie de elemente Kelvin cuplate și dacă o supunem unei tensiuni constante $\mathcal{T}_0$ ea va reacționa cu o deformare γ . În orice moment, deformarea este integrală tuturor elementelor constitutive, având un timp de întârziere de la 0 la ∞ , care a avut loc în timpul t , de când s-a aplicat tensiunea respectivă. Procesul poate fi descris astfel cu ajutorul unei integrale, care printr-un număr de aproximări poate fi adusă la o formă simplă.

Dacă elongația peliculei este determinată experimental în timpi variabili și se reprezintă grafic, γ în funcție de timp ($\log t$), atunci suprafața aflată sub curbă reprezintă elongația peliculei în timpul t_1 . Curba obținută în acest mod este cunoscută ca spectrul mecanic al peliculei. Dacă raționamentul este bazat pe modelul Kelvin se folosește termenul de spectru de întârziere. Dacă calculele se bazează pe modelul Maxwell și se reprezintă grafic variațiile tensiunii la o deformare constantă, se va obține un spectru de relaxare analog. Aceste spectre mecanice conțin în general unul sau mai multe maxime, care corespund diferitelor mecanisme de deformare ale materialului.

În cazul în care pelicula este supusă unor deformări rapide, se produce o tensiune imediată. Când pelicula conține multe elemente elastice cu timpi reduși de relaxare, suprafața de sub curbă este mare într-un timp scurt și va avea loc o disipare rapidă a tensiunilor, spre deosebire de cazul când lipsa elementelor elastice nu va duce la echilibrarea acestora. În primul caz, pelicula este moale spre deosebire de cel de-al doilea caz și poate primi lovituri fără apariția crăpăturilor sau a fisurilor.

Cu cât are loc o deformare într-un timp mai lung, cu atât va fi mai mare suprafața de sub spectru. În funcție de forma curbei este posibil ca o peliculă care apare mai dură decât alta când este supusă la o deformare rapidă, să apară mai moale când este expusă la o deformare încetată. În fig. 8.6. se prezintă în curba *A* o peliculă pe baza de ulei polimerizat și în curba *B* o peliculă formată din ulei polimerizat și colofoniu. Până la 18 sec., suprafața de sub curbă *B* este mai mare decât suprafața de sub curbă *A*, ca după acest punct suprafețele ariilor să se inverseze. Acest lucru înseamnă că pentru timpi reduși de deformare, echilibrarea tensiunilor va avea loc mai ușor și mai repede în pelicula *B*, iar pentru timpi mai lungi, pelicula *A* se va comporta mai bine. Astfel, pelicula *B* va rezista mai bine la lovituri scurte fără a se deforma, în timp ce pelicula *A* se va comporta mai bine dacă deformarea, de exemplu îndoirea, se va realiza încet.

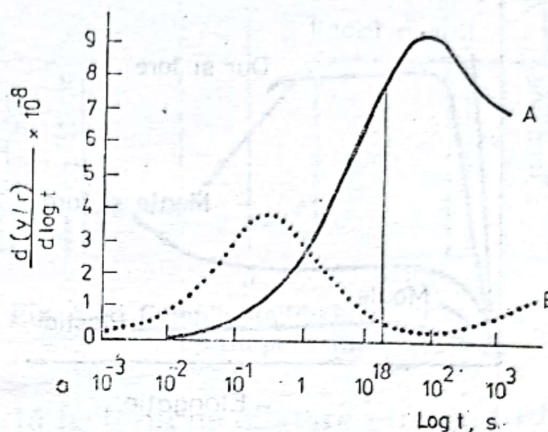


Fig. 8.6. Spectrul mecanic a două pelicule diferite [7].

8.2.3. Diagrama tensiune-deformare

Determinările spectrelor mecanice ale peliculelor sînt procese complicate și necesită echipamente speciale. Pentru examinări de rutină a proprietăților mecanice, s-au introdus metode mult mai rapide. Dintre acestea, cele mai folosite sînt diagramele de tensiune — deformare. Astfel de diagrame se obțin prin folosirea aparatelor ce determină rezistența la rupere, în care se introduc probe de pelicule libere. Aparatul înregistrează fie deformarea peliculei sub o creștere constantă a tensiunii, sau tensiunea ce apare pe măsură ce pelicula este extinsă la viteză constantă (fig. 8.7. și 8.8.).

Din diagrama prezentată în fig. 8.7. se constată că la nivele scăzute de tensiuni, există o relație liniară între tensiune și deformare, iar modulul *G* nu depinde de deformare. Pe măsură ce tensiunea și în mod corespunzător deformarea sînt crescute, se atinge un punct unde modulul depinde de deformare. La nivele crescute de tensiune și efort de deformare, au loc schimbări ireversibile în peliculă, rezultînd ruperea fizică a acesteia. Deci, la nivele inferioare de tensiune și de deformare, există o relație liniară între tensiune și efort, apoi se atinge un punct la care pelicula cedează fără nici o creștere a tensiunii sau poate chiar cu o slabă

scădere a tensiunii (punctul A). La nivele superioare de deformare, pelicula se rupe (punctul B). Elongația la rupere și tensiunea la rupere sunt proprietăți mecanice importante ale peliculelor.

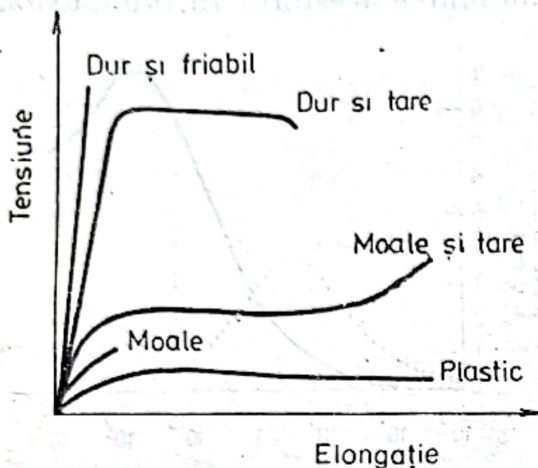


Fig. 8.7. Curbe ideale de tensiune-deformare.

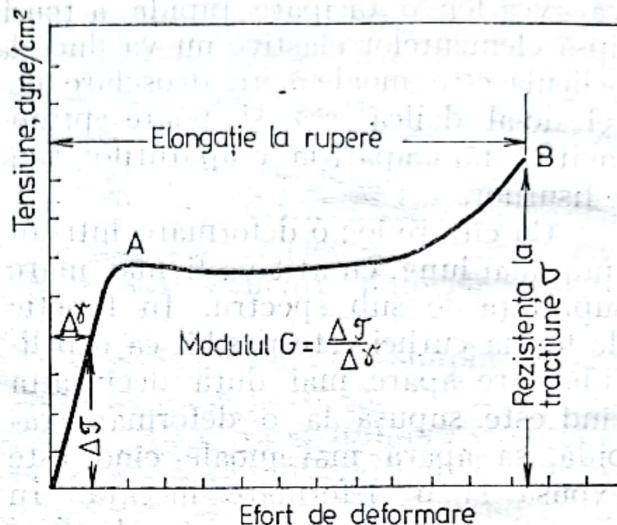


Fig. 8.8. Curbă tensiune — deformare prezintă elongația la rupere, rezistența la tracțiune G și modulul. Punctul A este denumit punctul de cedare a materialului. Proba se rupe la punctul B.

8.2.4. Fluaajul

Dacă o forță este aplicată unui corp elastic, corpul respectiv este deformat cu o cantitate constantă. Deformarea este proporțională cu forța, în cazul în care nu s-au depășit limitele proprietăților linear-elastice. În cazul materialelor viscoelastice, cum sunt acoperirile organice, deformarea γ depinde de timp.

Ea este funcție de tensiunea constantă aplicată $\mathcal{T}_0$ prin relația

$$\gamma(t) = J(t)\mathcal{T}_0$$

$J(t)$ este denumit complianța fluaajului și are dimensiuni de cm^2/dyn , fiind o funcție de timp.

Factorul de dilatare tipic al unei acoperiri organice, este reprezentat grafic față de timp în fig. 8.9. Pelicula trece inițial printr-o deformare elastică urmată de o creștere a deformării în timp. Dacă forța aplicată probei este îndepărtată, proba nu va reveni imediat la lungimea sa inițială. O revenire elastică

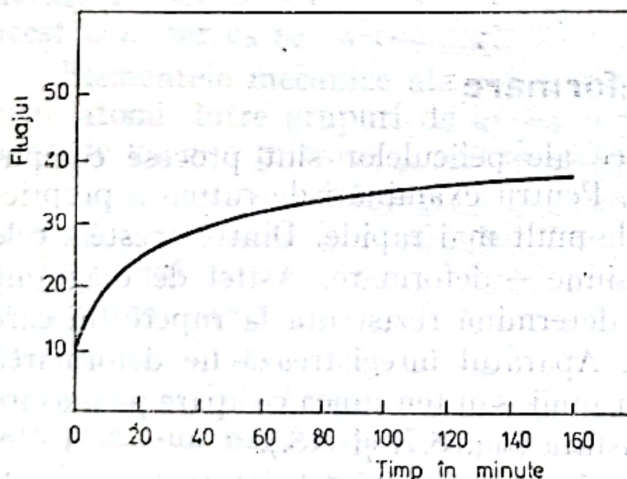


Fig. 8.9. Curba de dilatare a unei vopsele pe bază de latex.

inițială ar fi urmată de o descreștere încetă a deformării. Unele materiale nu revin niciodată la lungimea lor originală, dar prezintă în continuare o plasticitate permanentă.

Complianța fluaajului unui corp adevărat elastic este o constantă independentă de timp, astfel că putem scrie

$$J(t) = K$$

Spre deosebire, la capătul opus al scării viscoelastice, în cazul unui lichid Newtonian, complianța fluajului este o funcție liniară de timp, $J = t/\eta$, unde η este viscozitatea materialului. Măsurătorile dilatării sînt folositoare pentru a evalua proprietățile polimerului în aplicații ingineresti, ca de exemplu pentru conducte din masă plastică, dar nu se folosesc prea mult în domeniul acoperirilor organice.

După cum am mai arătat, polimerii se pot prezenta ca și solide sticloase, solide viscoelastice, cauciucuri și lichide viscoase, în funcție de timpul polimerizării și a temperaturii la care are loc polimerizarea. În fig. 8.9. se prezintă variația complianței fluajului în timp, a unui polimer amorf ideal ce are o singură tranziție de relaxare, procesul avînd loc la temperatura constantă.

Diagrama arată că pentru o perioadă scurtă factorul de dilatare este de 10^{-10} cm²/dyn, adică corespunzător unui solid sticlos, fiind independent de timp. După un timp îndelungat, complianța devine 10^{-6} cm²/dyne, corespunzător unui solid cauciucos și de asemenea nu este funcție de timp. Între aceste perioade factorul de dilatare se află între valorile respective și este funcție de timp, iar materialul se comportă viscoelastic.

Aceste considerații sugerează că comportarea observată va depinde de scara de timp a experimentării, legate de parametri de timp ai polimerului. Pentru dilatare, acest parametru este denumit *timp de întârziere* δ' și se află în mijlocul scării de timp, după cum se vede din diagramă. Valoarea parametrului T' depinde de structura moleculară a polimerului.

Considerațiile de mai sus duc de asemenea la înțelegerea influenței temperaturii asupra proprietăților polimerului. Odată cu creșterea temperaturii, crește și frecvența rearanjării moleculare, reducînd valoarea lui T' . Astfel la temperaturi foarte scăzute, un cauciuc se va comporta ca și un solid sticlos, iar un plastic sticlos se va înmuia la temperaturi ridicate pentru a deveni cauciucos.

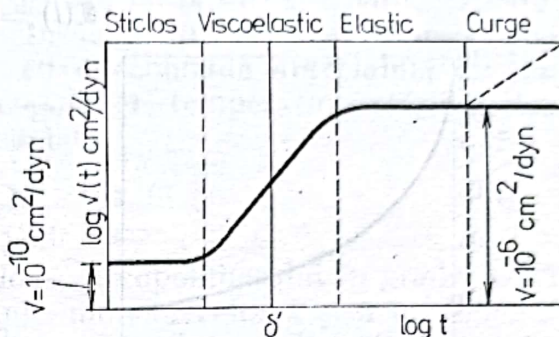


Fig. 8.10. Complianța fluajului $J(t)$ ca funcție de timpul t [8].

8.2.5. Tensiunea de relaxare

După cum am văzut mai sus, dilatarea peliculei sub acțiunea unei tensiuni este o funcție de timp, reprezentînd deformarea corespunzător tensiunii respective, în timp ce modulul de relaxare reprezintă variația tensiunii în timp corespunzătoare unității de dilatare. Astfel, putem scrie: [9]

$$\text{Factor de dilatare} = \frac{\text{Deformare (funcție de timp)}}{\text{Tensiune (constantă)}}$$

$$\text{Modul de relaxare} = \frac{\text{Tensiune (funcție de timp)}}{\text{Deformare (constantă)}}$$

Determinarea tensiunii de relaxare se realizează păstrînd deformarea peliculei constantă și măsurînd tensiunea rezultată în proba respectivă, în funcție de timp. În fig. 8.11. se prezintă rezultatele experimentărilor pentru determinarea tensiunii de relaxare într-o peliculă de vopsea decorativă. De-

formația probei produce o valoare inițială pentru tensiune, care în cazul unui material viscoelastic descrește în timp, și din acest motiv, este notat cu simbolul $\mathcal{E}(t)$. Modulul tensiunii de relaxare $E(t)$ este definit în termenii tensiunii observate $\mathcal{E}(t)$ și valoarea constantă a deformării este notat cu ϵ_0 :

$$\mathcal{E}(t) = E(t) \epsilon_0$$

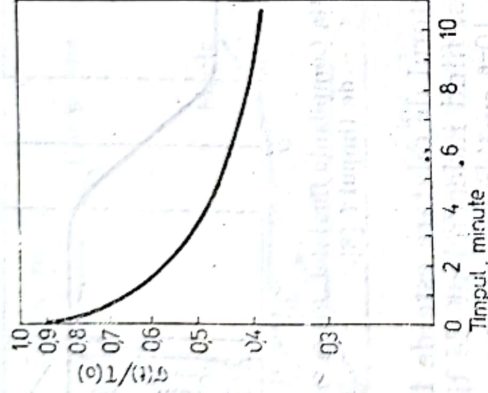


Fig. 8.11. Tensiunea de relaxare într-o peliculă decorativă. Se reprezintă grafic raportul dintre tensiunea la timpul t față de tensiunea inițială, în funcție de timp [10].

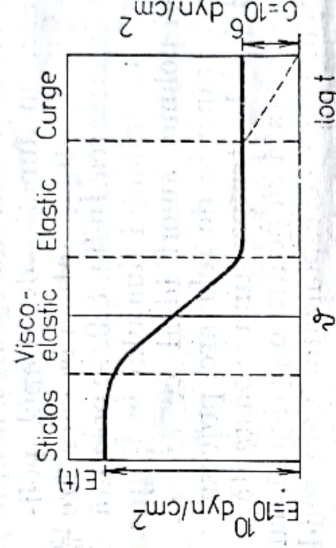


Fig. 8.12. Modulul tensiunii de relaxare $E(t)$ ca o funcție de timp $t \cdot \phi$ este timpul de relaxare.

Această însușire specifică constată de compoziția probei. De obicei, se preferă determinarea tensiunii de relaxare față de aceea a factorului de dilatare. În fig. 8.12. se prezintă schematic modulul tensiunii de relaxare ca o funcție a timpului. Acest grafic trebuie comparat cu cel prezentat în fig. 8.10. Se pot identifica aceleași zone sticloase, viscoelastice, cauciucoase și de curgere, și timpul de tranziție care caracterizează starea de proprietate viscoelastică.

8.3. INFLUENȚA STRUCTURII ȘI A COMPOZIȚIEI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE ACOPERIRILOR

Proprietățile mecanice ale acoperirilor sînt influențate în principal de compoziția liantului, greutatea moleculară, reticularea și pigmentarea peliculei. Alți factori ce influențează proprietățile liantului sînt: cristalinitatea, regularitatea structurii, flexibilitatea lanțului, atracția intermoleculară și prezența unor grupe funcționale pe structura macromoleculară.

8.3.1. Compoziția liantului

Proprietățile mecanice ale unci acoperii mecanice sînt influențate în cea mai mare măsură de compoziție și structura liantului. Dacă se dorește o peliculă dură, se alege un liant care are temperatura stării sticloase mai mare

decît aceea a temperaturii camerei. Spre deosebire, pentru a se obține o peliculă moale, se va folosi un liant cu o temperatură a stării sticloase mai redusă. În cazul în care temperatura stării sticloase este în apropierea temperaturii camerei, se va obține o peliculă dură.

În mod curent alegerea liantului se face pe baza experienței trecute și a încercărilor practice. Cunoșcîndu-se însă, temperatura stărilor se poate realiza formularea acoperirii organice cu o economie apreciabilă de timp. Dacă se folosește drept liant un copolimer, temperatura stării sticloase a copolimerului se poate obține după relația:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_1} + \frac{W_2}{T_2}$$

în care T_g este temperatura stării sticloase a copolimerului în grade Kelvin, W_1 și W_2 sînt fracțiunile în greutate ale monomerului 1 și a monomerului 2. T_1 și T_2 sînt temperaturile stărilor sticloase ale homopolimerilor respectivi, în grade Kelvin. Ecuația de mai sus se aplică numai sistemelor amorf.

Plastifierea are un efect similar ca și copolimerizarea asupra temperaturii stării sticloase a liantului. Ecuația de mai sus poate fi folosită pentru a estima influența plastifiantului asupra liantului, cu condiția ca plastifiantul să fie solubil în polimer.

8.3.2. Greutatea moleculară

La temperaturi sub temperatura de tranziție sticloasă, greutatea moleculară și gradul de reticulare nu influențează în mare măsură modulul peliculei. Cu toate acestea, în regiunea de tranziție și în special la temperaturi mai mari decît temperatura de tranziție sticloasă, efectele greutății moleculare și a reticulării asupra modului sînt destul de mari. Cum foarte mulți lianți au temperaturi de tranziție sticloase apropiate de temperatura camerei acest lucru are influență în formularea acoperirilor. Chiar la temperaturi mai scăzute decît T_g , rezistența polimerului depinde de greutatea moleculară. Tensiunea la rupere a unui polimer crește pe măsura creșterii greutății moleculare. Această creștere urmează ecuația

$$\sigma = \sigma_\infty - \frac{B}{M}$$

unde σ este tensiunea la rupere, σ_∞ este tensiunea la rupere la o greutate moleculară infinită, B este o constantă caracteristică materialului și M este greutatea moleculară.

Viscozitatea și caracteristicile de aplicare ale unei vopsele depind de asemenea de greutatea moleculară a liantului. Polimerii cu greutăți moleculare reduse asigură proprietăți de aplicare satisfăcătoare, spre deosebire de polimerii cu greutăți moleculare ridicate, care produc pelicule cu proprietăți superioare. Pentru a asigura proprietățile bune de aplicare, aplicarea se realizează sub forma de prepolimer de greutate moleculară redusă, care apoi se reticulează pentru a forma un polimer de greutate moleculară ridicată.

Lianții de tip alchidic cu uscare la aer și de tip epoxidic în doi componenți sînt exemple ale sistemului descris mai sus. În stare lichidă, liantul are o greutate moleculară redusă, iar vopseaua are o viscozitate scăzută chiar la un conținut ridicat al corpului. În stare uscată, pelicula solidă are o greutate moleculară ridicată, cu proprietăți mecanice superioare.

Tranziția cristalină a sistemului poate fi aleasă prin modificări ale poziției prepolimerilor. Densitatea de reticulare a liantului poate fi variată prin creșterea sau descreșterea greutatea moleculară a prepolimerilor. La densități de reticulare reduse, modulul polimerului în domeniul elasticității cauciucioase este dat de ecuația:

$$G = \rho \cdot R \cdot T / M_c$$

unde G este modulul de forfecare, ρ este densitatea polimerului, R este constanta gazelor, T este temperatura absolută și M_c este greutatea moleculară dintre legăturile de reticulare. Pe măsură ce densitatea crește, temperatura de tranziție cristalină crește și ea și, modulul devine astfel mai puțin influențat de temperatură.

8.3.3. Pigmentarea

Există o serie de teorii care caută să explice efectul de durificare la folosirea pigmenților și a materialelor de umplutură ce au module ridicate. În general, teoriile consideră că particulele respective sînt sferice și complet umectate de faza de polimer. Raportul dintre modulele sistemului și modulele polimerilor este prezentat ca o funcție a fracțiunii volumetrice a materialului de umplutură. În cazul în care polimerul și materialul de umplutură au module identice, înlocuirea polimerului prin material de umplutură nu va avea nici un efect asupra modulului sistemului [11]. Dacă modulul umpluturii este mai mare decît modulul fazei continue, teoria se reduce la ecuația lui Eiler:

$$G/G_1 = \left[1 + \frac{1,25\phi}{1 - 1,28\phi} \right]^2$$

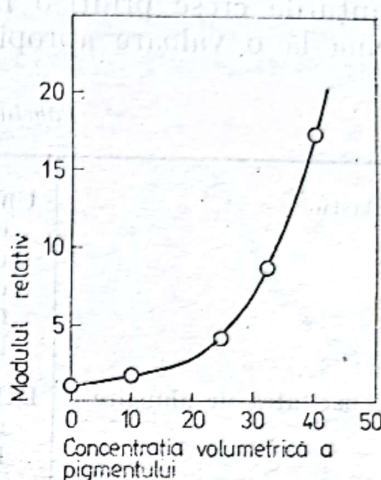
unde ϕ este fracțiunea volumetrică a materialului de umplutură. Cazuri intermediare sînt prezentate în tabelul 8.1. Cu cît modulul umpluturii este mai mare decît modulul polimerului, cu atît crește modulul sistemului. Desigur că modulul crește și pe măsură ce crește fracțiunea volumetrică a materialului de umplutură.

Tabelul 8.1. Valori ale raportului G/G_1 pentru diverse fracțiuni volumetrice și valori pentru G_2/G_1 [12]

Fracțiune volumetrică	$G_2/G_1 = 2$	$G_2/G_1 = 10$	$G_2/G_1 = 10^2$	$G_2/G_1 = 10^3$
0,00	1,000	1,00	1,00	1,00
0,10	1,074	1,22	1,3	1,3
0,20	1,152	1,50	1,7	1,7
0,30	1,238	1,90	2,4	2,5
0,40	1,330	2,44	3,7	4,1
0,50	1,426	3,15	6,5	8,1
0,60	1,530	4,01	12,3	21,4
0,65	1,586	4,48	16,9	42,5
0,70	1,636	5,00	21,9	78,7
0,75	1,692	5,53	27,6	170,3
0,80	1,750	6,12	33,4	409,6

Teoria nu prezintă decît valori aproximative ale sistemului de acoperire, pe de o parte datorită nesfericității particulelor de pigmenți și, pe de altă parte, datorită umectării insuficiente a pigmentului de către liant la con-

concentrații volumetrică mai ridicată de pigment. Acest ultim fenomen este legat de concentrația volumetrică critică a pigmentului. Caracterul discontinuu al fazei de liant la concentrația volumetrică critică a pigmentului influențează, de asemenea, ultimele proprietăți ale acoperirii [13]. În fig. 8.13. se prezintă influența concentrației volumetrică critice a pigmentului asupra modului, în cazul unei vopsele emulsionate. Sub valoarea concentrației volumetrică critice a pigmentului modulul relativ crește mai repede decât datele obținute prin ecuația lui Eiler. Curba arată că deasupra concentrației volumetrică critice a pigmentului, modulul sistemului nu mai continuă să crească repede, ci pare să se stabilizeze.



8.4. VALORILE TENSIUNILOR LA RUPERE ȘI PROPRIETĂȚILE ACOPERIRILOR

O curbă a raportului tensiune-efort arată cercetătorului raportul dintre tensiunea la rupere a materialului și proprietățile materialului. Astăzi această curbă se realizează de obicei cu un aparat Zwick, în care o probă, de o grosime și geometrie cunoscută, este fixată între doi suporturi. Proba începe când suportul inferior începe coborîrea. Pe măsura coborîrii suportului, proba se tensionează rezultând o forță

Fig. 8.13. Variația modului pentru o vopsea emulsionată cu o concentrație volumetrică critică a pigmentului. Modulul relativ este raportul dintre modulul acoperirii pigmentate și modulul liantului.

de retractare. Această forță este măsurată printr-un cântar dinamometric aflat în suportul superior și amplificată pentru a fi înscrisă într-un înregistrator. În același timp hîrtia de imprimator se mișcă cu o viteză care este un multiplu integral al suportului inferior. Rezultă astfel reprezentarea grafică a forței în raport cu mișcarea suportului (fig. 8.14). Din această curbă se pot obține rezistența la tranșiere, elongația, rezistența la rupere etc. [14] Pentru înțelegerea considerațiilor ce urmează, recapitulăm termenii de tensiune în tabelul 8.2.

Majoritatea termenilor din tabelul 8.2. sînt folosiți în tehnologia polimerilor și pot fi aplicați și pentru peliculele ce formează acoperiri organice. Din moment ce acoperirile organice sînt polimeri, ei se comportă asemănător cu ceilalți polimeri. Greutatea lor moleculară este de aceeași mărime ca a majorității

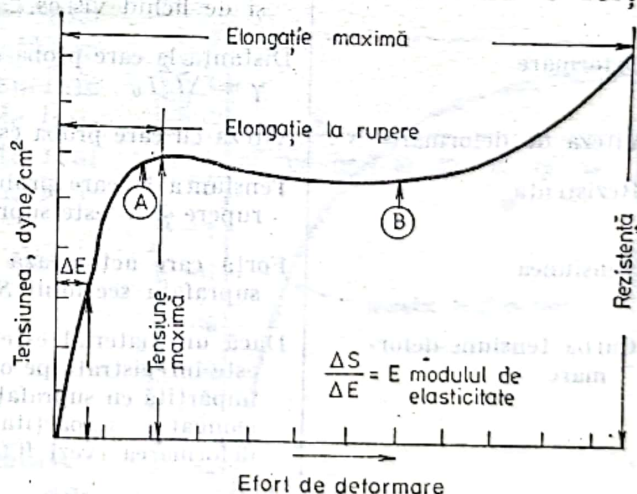


Fig. 8.14. Curba de tensiune-deformare a unei acoperiri organice tipice. Tensiunea = forța necesară ruperii suprafeței unitare; capacitatea de alungire = creșterea lungimii față de lungimea inițială; lucrul mecanic la rupere = $\int \sigma dy$, suprafața aflată sub curba de tensiune deformare.

termoplastelor și anume între 10^4 și 10^6 . O rășină alchidică conținând 50% solide și cu o vâscozitate de 6 poise are o greutate moleculară de circa 21 000 [15]. Pe măsură ce reacția de polimerizare continuă, după aplicare, lanțurile cresc printr-o reacție de oxidare, greutatea moleculară ajungând până la o valoare apropiată de 10^6 .

Tabelul 8.2. Sumarul termenilor de tensiune

Elastic	Un material elastic ascultă legea lui Hooke $F = Kx$, unde F este forța, K este o constantă de proporționalitate și x este distanța. Această lege poate fi exprimată $\mathcal{E} = E \cdot \gamma$, unde $\mathcal{E}$ este tensiune, E este modulul elasticității și γ este deformarea. Curba de tensiune-deformare a unui material care ascultă legea lui Hooke este o linie dreaptă.
Capacitatea de alungire	Deformarea γ la care proba se rupe (vezi fig. 8.14).; $\gamma = \Delta L/L_0$, unde L = lungimea inițială și ΔL = creșterea lungimii până la rupere.
Lungimea calibrată	Distanța între două puncte de pe proba supusă tensiunii pentru a determina deformarea ca funcție a tensiunii.
Modulul	Rigiditatea materialului, tensiunea în kilograme pe centimetru pătrat ce este necesară de a o întinde 100%. În cazul în care curba tensiune-deformare nu este o linie dreaptă, modulul de elasticitate este considerat ca panta porțiunii inițiale.
Regiune	Din moment ce două variabile independente, temperatura și viteza probei determină fiecare proprietățile mecanice, fiecare proprietate trebuie să fie reprezentată ca o suprafață tridimensională. Din acest motiv se vorbește de regiuni de comportare. Există patru regiuni viscoelastice: sticloasă, tranzitivă, cauciucosă și de lichid viscos.
Deformare	Distanța la care proba este extinsă, împărțită la lungimea inițială. $\gamma = \Delta L/L_0$
Viteza de deformare	Viteza cu care proba este supusă deformării în procente pe minut
Rezistența	Tensiunea la care proba se rupe; $\mathcal{E} = F/S$, unde F este forța la rupere și S este suprafața secțiunii inițiale.
Tensiunea	Forța care acționează asupra probei notată cu F , împărțită cu suprafața secțiunii S_0 .
Curba tensiune-deformare	Dacă un material este întins într-un aparat de tensionare, forța este înregistrată pe ordonată, iar elongația pe abscisă. Forța este împărțită cu suprafața secțiunii pentru a se obține tensiunea, iar elongația împărțită la lungimea calibrată pentru a se obține deformarea (vezi fig. 8.14)
Tranziția	În cazul polimerilor există două feluri de tranziții, de ordinul întâi și de ordinul doi. Tranzițiile de ordinul întâi au loc atunci când cristalele se topesc. Schimbarea de la starea cristalină la starea cauciucosă este tranziție de ordinul doi. În cazul tranziției de ordinul întâi există o discontinuitate a curbei ce leagă capacitatea calorică de temperatură; în cazul unei tranziții de ordinul doi există o schimbare a pantei. Tranzițiile de ordinul doi au loc de obicei într-un domeniu de temperatură și frecvență.
Lucru mecanic la rupere	Energia necesară pentru ruperea peliculei într-o probă supusă tensiunii. Matematic este $\int \mathcal{E} d\gamma$, și care este suprafața sub curba tensiune-deformare.

8.4.1. Tensiunea și deformarea acoperirilor organice

Ca și alți polimeri, acoperirile pot exista în oricare din cele patru regiuni viscoelastice: lichid viscos, elastic, stare tranzitivă și sticloasă. Pentru majoritatea acoperirilor destinate vopsirii lemnului, regiunile viscoelastice sînt elastice și tranzitive. În aceste două regiuni proprietățile fizice sînt determinate prin numărul de legături ce leagă lanțurile macromoleculare. Există trei tipuri de legături reticulate. Cea mai răspîndită este aceea realizată cu ajutorul legăturii covalente: a) prin legături peroxi; b) legături carbon-carbon; sau prin c) grupe funcționale.

În cazul stării elastice există spații deschise suficiente, astfel că, lanțurile de polimeri au un grad destul de ridicat de libertate. Macromoleculele se înfășoară și se desfășoară în mod continuu în spațiul macromolecular reticulat; în mod similar cu mișcarea moleculelor unui gaz aflat într-o cameră. Acest lucru rezultă din distribuția lungimii lanțurilor în același mod cu distribuția energiilor cinetice a moleculelor gazului. În fig. 8.15 se prezintă o astfel de distribuție [16].

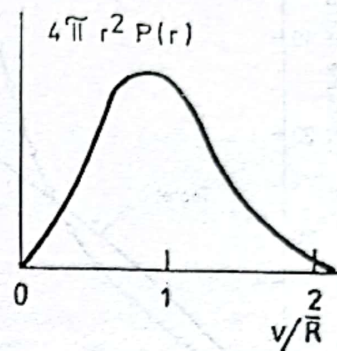


Fig. 8.15. Funcția de distribuție radială pentru separarea capetelor lanțului. $P(r)$ este probabilitatea de găsire a lungimii lanțului, r . R este lungimea medie a lanțului.

Dacă considerăm un volum de lanțuri macromoleculare întinse pînă la o anumită lungime, care este mai mare decît aceea a stării netensionate, ele vor căuta să revină la lungimea lor inițială. Ca atare, vor exercita o forță asupra acelor influențe ce le țin întinse. În timp ce comportarea aceasta este aceeași cu a unui arc întins, există totuși o mare deosebire. Forța exercitată în cazul unui arc rezultă dintr-o energie înmagazinată, iar cea exercitată de lanțuri vine dintr-o structură ordonată mai crescută, respectiv din descreșterea lanțurilor.

Avînd în vedere ecuația de elasticitate a cauciucului;

$$f = nRT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)$$

unde f este forța aplicată pe unitatea de suprafață elastică netensionată; n — numărul moleculelor lanțurilor reticulate în fiecare unitate de volum; R — constanta gazelor; T — temperatura absolută; și α — lungimea tensionată împărțită cu lungimea netensionată. În fig. 8.16 se prezintă rezultatele unor studii legate de această ecuație. Se constată că pînă la $\alpha = 1,4$, rezultatele experimentale sînt aceleași pe care le prezice relația de mai sus. Dacă α este mai mare decît 1,4, proprietățile fizice nu sînt cele prezise. Curba primește o alură sigmoi-

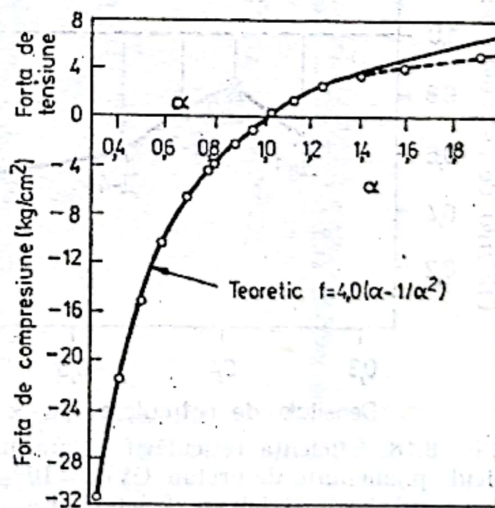


Fig. 8.16. Comparația dintre curbe teoretice și experimentale de tensiune-deformare pentru cauciuc vulcanizat și pentru elongații = 0,40 la 2,0. Punctele reprezintă date experimentale [17].

dală, prezentată în fig. 8.17. Rațiunea acestui fenomen se explică ca urmare a faptului că, derivarea pornește de la premiza că nu există capete de lanțuri libere, dar în practică se dovedește contrariul.

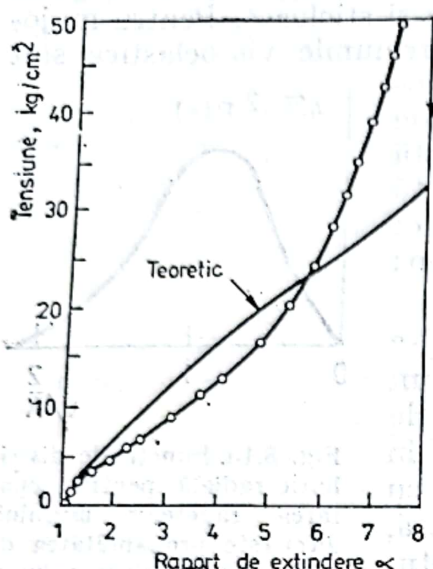


Fig. 8.17. Curbe teoretice și experimentale de tensiune-deformare pentru un cauciuc vulcanizat la elongații ridicate.

Astfel, peste $\alpha = 5,5$ cauciucul începe să cristalizeze și cristalitele acționează ca frine, producând o tensiune mai mare decât aceea prevăzută. Majoritatea acoperirilor organice au curbe a căror alură este similară cu aceea prezentată în fig. 8.17.

8.4.2. Relaxarea peliculei

Ecuția de elasticitate a cauciucului poate fi prezentată și sub forma:

$$\frac{\rho}{M_{c,r}} R \cdot T = \frac{f}{\alpha - \frac{1}{\alpha^2}}$$

unde ρ este densitatea polimerului, $M_{c,r}$ — numărul mediu al greutatei moleculare aflate între rețeaua de reticulare, determinat prin relaxarea tensiunii, R , T și α conform definițiilor anterioare.

O probă de polimer de tip cauciuc elastic supusă unei deformări constante, respectiv la o elongație de 50—100% prezintă după o tensiune de 60—120 min.

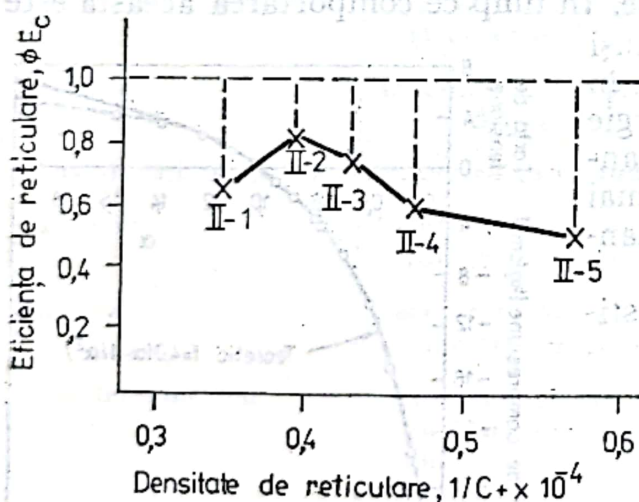


Fig. 8.18. Eficiența reticulării asupra unei pelicule pigmentate de uretan CVP = 10%; componentul NCO, triol cu 2.500 GM + 3 TDI; componenții OH, polioxipropilenglicoli; (II-1) 400 GM, (II-2) 700 GM, (II-3) 1000 GM, (II-4) 1300 GM, (II-5), 2.000 GM.

atingerea unui maxim. La acest stadiu se introduce în ecuația de mai sus valorile pentru f și α . Se pot astfel determina: 1) efectul reticulării prin monomeri polifuncționali; 2) efectul temperaturii ridicate asupra diversilor catalizatori de polimerizare. În fig. 8.18 se prezintă reticularea cu ajutorul polioxipropilenglicolului conținând 5 grupe dibazice, a unui prepolimer trifuncțional de polioxipropilen triol. Se pot obține astfel date folositoare asupra densității reticulării. Eficiența reticulării, ϵ , este raportul dintre densitatea de reticulare reală și densitatea de reticulare teoretică.

8.4.3. Efectul vitezei de determinare

În metoda descrisă mai sus, proba a fost lăsată la o relaxare de circa o oră. În timpul acestei ore, tensiunea scade, la început foarte repede și apoi din ce în ce mai încet. Același lucru este adevărat pentru fiecare punct al

curbelor din fig. 8.16 și fig. 8.17. Practic nu putem aștepta cîte o oră pentru fiecare punct de pe curba tensiune-deformare. Desigur că, tensiunea instantanee este mult mai mare decît tensiunea la echilibru. În această privință, polimerii se comportă foarte diferit față de metale, care ating echilibrul aproape instantaneu. Ecuația de viscozitate arată că proprietățile polimerilor sînt dependente de viteză:

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}.$$

Lanțurile de polimeri se mișcă printr-un mediu viscos, a căror trecere adaugă o tensiune viscoasă la tensiunea de echilibru. Dacă viteza de deformare $d\gamma/dt$ este foarte mică, atunci viscozitatea internă η nu contribuie la forță. Cu toate acestea tensiunea crește cu viteza determinării.

Segmentii lanțurilor exercită nu numai o forță, ci trebuie, de asemenea, să se opună unei forțe. Pe măsura creșterii vitezei, forța exercitată asupra legăturilor din lanț va crește. Atunci, cînd forța depășește rezistența legăturilor, lanțurile se vor rupe. Această rupere se va realiza înainte ca lanțurile să atingă echilibrul de elongație. La viteza cea mai mare a determinării, va avea loc o rupere casantă. Acest lucru se explică datorită transformării polimerului din starea cauciucosă, elastică în starea sticloasă, cristalină. Acest fenomen se poate vedea și din alura curbei de efort-deformare. Dacă privim alura curbei unui material elastic în fig. 8.18. alura unei curbe de tranziție în fig. 8.19 și alura unei curbe a unui material ce se rupe casant în fig. 8.20, putem constata deosebiri esențiale. Curbele de tranziție din fig. 8.19. caracterizează un material de înaltă duritate și cu un modul de elasticitate cu valoare mare, un punct de cedare, urmat apoi de o scădere a tensiunii și o elongație destul de mare cînd materialul se rupe la o rezistență la tracțiune ridicată. Se constată că polimerul se întinde la rece înainte de a se rupe. Astfel de termoplaste cu rezistență la șoc ridicată sînt acetatul de celuloză, polietilena și copolimerii acrilonitril butadien stirenici. Polimerii care prezintă o rupere casantă (vezi fig. 8.20.) au o rezistență ridicată și elongație redusă. Această alură a curbei o prezintă polistirenul și polimetacrilatul de metil.

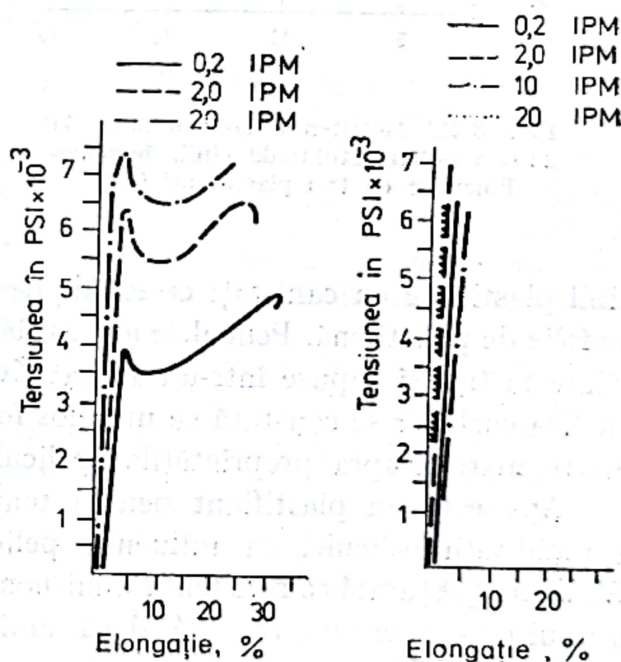


Fig. 8.19. Curba de efort-deformare a unui plastic ductil pe bază de acetat de celuloză.

Fig. 8.20. Curba de efort-deformare a unui plastic friabil pe bază de polimetacrilat de metil.

8.4.4. Efectul plastifiantilor

Plastifiantii reduc valoarea viscozității polimerului și ca atare vor reduce și rezistența la tracțiune. Reducînd viscozitatea, implicit se va reduce și

temperatura de tranziție cristalină. Această reducere deplasează polimerul la o poziție mai scăzută în spectrul viscoelastic. În cazul polimerilor vinilici, peliculele neplastificate sînt sticloase, iar peliculele plastificate sînt cauciucoase. În fig. 8.21 se prezintă rezultatele unor pelicule obținute din poliacetat de

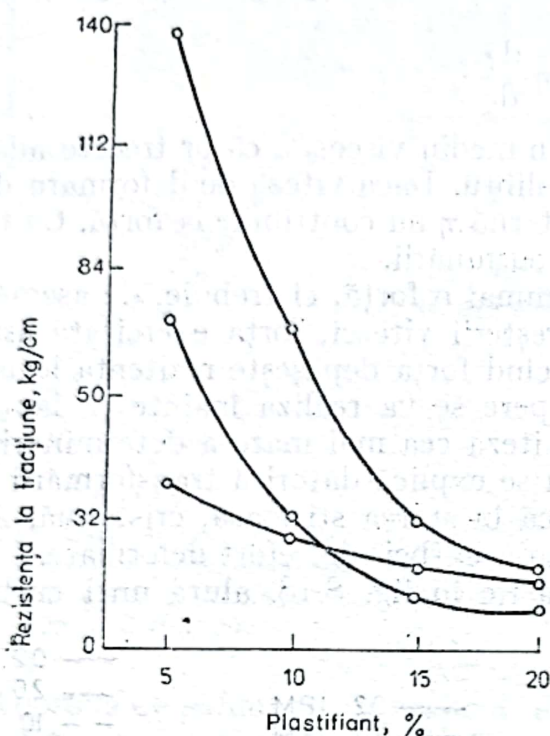


Fig. 8.21. Rezistența la tracțiune, la 23°C a poliacetatului de vinil, homopolimerizat cu trei plastifianți [18].

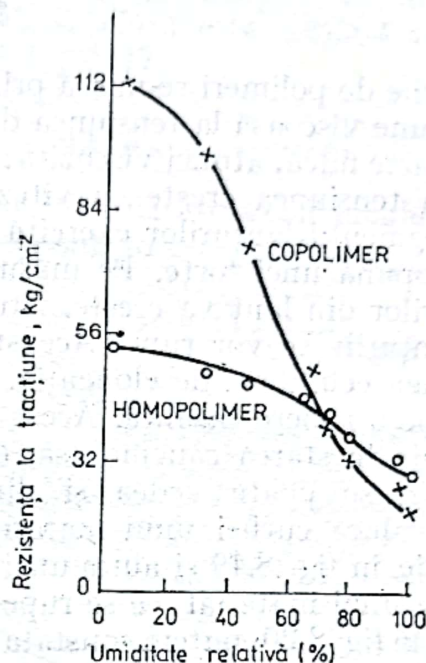


Fig. 8.22. Efectul umidității asupra rezistenței la tracțiune a unui homopolimer de PVA și copolimer de PVA cu 2-etilhexilacrilat.

vinil plastificate cu cantități crescînde de plastifiant, peliculele fiind aplicate pe folie de polietilenă. Peliculele au fost lăsate să se usuce timp de 3 zile, apoi tăiate în fișii și supuse într-un aparat Zwick la o viteză de 133%/min. Din analiza curbelor se constată că un ados foarte mic de plastifiant are un efect foarte mare asupra proprietăților peliculei.

Apa este un plastifiant pentru toate acoperirile organice. O creștere a umidității peliculei va influența pelicula, făcînd-o mai moale. Astfel, Williams [18] arată că rezistența unui homopolimer se reduce cu 1/2, iar aceea a unui copolimer cu circa 3/4, dacă umiditatea relativă crește de la 0 la 100% (fig. 8.22).

8.4.5. Efectul pigmentilor

Pigmenții, în general, duc la creșterea temperaturii de tranziție cristalină. Acest efect se explică probabil datorită faptului că imobilizează segmentii lanțurilor care aderă la suprafața lor. În fig. 8.23 se prezintă proprietățile de tensiune-deformare a unei pelicule de copolimer clorură și acetat

de vinil pigmentate cu TiO_2 [19]. Se constată că peliculele pigmentate prezintă proprietăți inferioare, probabil datorită unei pierderi de adeziune dintre pigment și liant la elongații superioare.

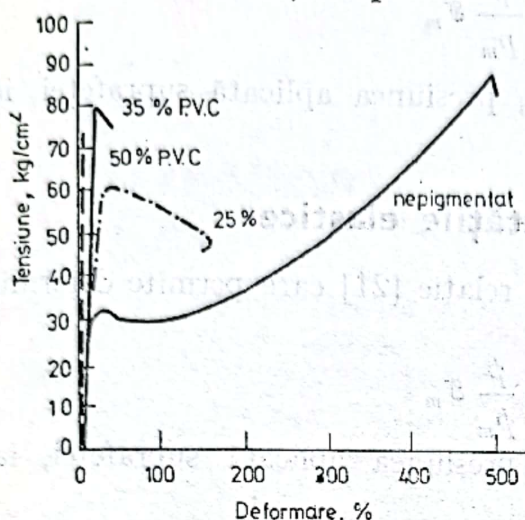


Fig. 8.23. Influența dintre concentrația volumetrică a pigmentului asupra proprietăților la tracțiune a unei pelicule pe bază de emulsie de copolimer.

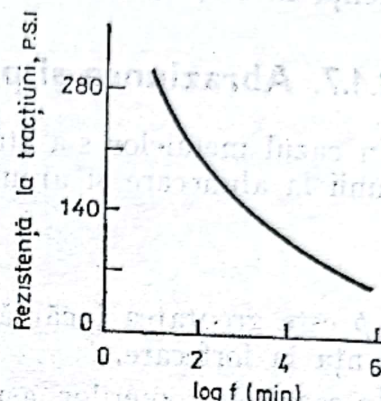


Fig. 8.24. Timpul necesar de rupere la o încărcare indicată a unui cauciuc vulcanizat [16].

8.4.6. Efectul tensiunilor interne

După uscarea peliculei, solvenții se evaporă și apar forțe de contracție. Efectele de orientare, respectiv cristalizarea, duc la creșterea proprietăților peliculei, dar tensiunile interne ce decurg timp îndelungat pot cauza degradarea ei. Orice polimer care a fost tensionat pentru un timp îndelungat va fi mai slab decât unul care a fost tensionat pentru un termen scurt. În fig. 8.24. se reprezintă efectul unei forțe pe termen lung asupra unui cauciuc cu inserție. După o tensionare de 2 ani, proba prezintă o cincime din rezistența pe care a avut-o după o tensionare de 2 ore.

În tabelul 8.3. se prezintă două pelicule formate din rășini alchidice pe bază de ulei de soia [20]. Una din pelicule a fost îmbătrinită 13 zile pe o tablă cositorită, apoi detașată și apoi îmbătrinită din nou încă 172 zile. Cealaltă peliculă a fost îmbătrinită 212 zile pe o placă cositorită detașată și apoi condiționată o zi și apoi supusă probei. Se poate constata că peliculele care au fost îmbătrinite fiind atașate de suprafața metalică sînt mult mai slabe, ceea ce rezultă din valoarea lucrului mecanic necesar pentru ruperea lor, spre deosebire de valorile necesare peliculelor care au fost îmbătrinite detașate de suport și care prezintă rezistențe superioare.

Tabelul 8.3. Compararea dintre unele pelicule atașate și detașate, îmbătrinite un timp mai îndelungat.

	Îmbătrînire zile	Îmbătrînire după detașare, zile	Rezistența la tracțiune	%	Elongația, lucrul la rupere
Lac soia-alchidic	185	172	108	72,7	72,1
Lac soia-alchidic	212	1	79	52	28,0

În cazul metalelor s-a stabilit o relație [21], care permite determinarea fricțiunii la alunecare și anume:

$$F_s = \frac{p}{p_m} \mathcal{T}_m$$

unde p este greutatea încărcării, p_m presiunea aplicată suprafeței, iar $\mathcal{T}_m$ rezistența la forfecare.

8.4.7. Abraziunea și proprietățile elastice

În cazul metalelor s-a stabilit o relație [21] care permite determinarea fricțiunii la alunecare și anume:

$$F_s = \frac{\phi}{\phi_m} \mathcal{T}_m$$

unde ϕ este greutatea încărcării, ϕ_m presiunea aplicată suprafeței, iar $\mathcal{T}_m$ rezistența la forfecare.

În cazul elastomerilor, asperitatea suprafeței este întinsă, respectiv nivelată de obiectul de abraziune și după ce aceasta a trecut peste suprafață, ea revine la poziția inițială. Deci putem afirma că rezistența la abraziune este

o funcție de rezistență și de capacitate de elongație, sau în alte cuvinte o funcție de lucru la rupere, corespunzătoare suprafeței de sub curba efort deformare.

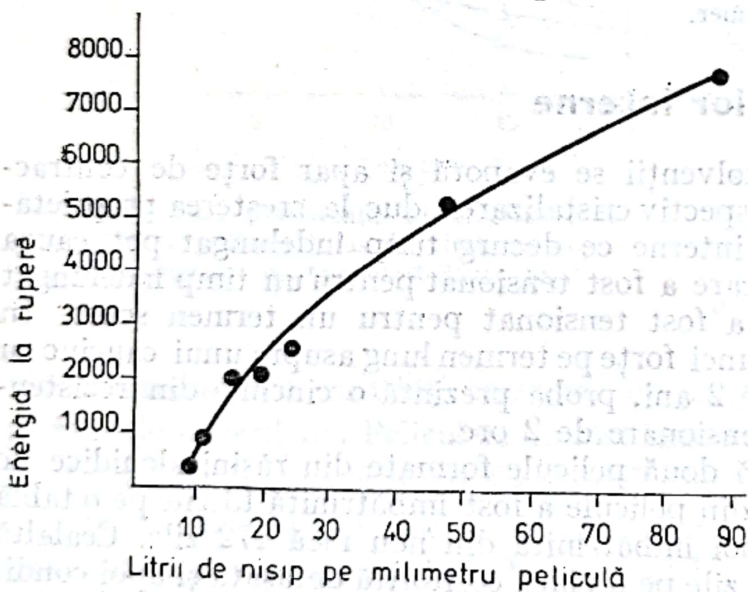


Fig. 8.25. Energia la rupere față de rezistența la abraziune.

corelație are o importanță deosebită în special pentru peliculele ce se întrebuintează în acoperirea padimentelor din beton, a parchetului sau a altor materiale care sînt supuse procesului de abraziune.

Bailey și Bobalek [22] au comparat energia de tracțiune la rupere cu rezistența la abraziune a unor pelicule detașate de poliuretani. În fig. 8.25. se prezintă unele din rezultatele obținute. Se constată că cu cît proprietățile de tracțiune sînt mai ridicate, cu atît și rezistența la abraziune crește. Această

9. METODE DE ANALIZĂ

9.1. INTRODUCERE

Calitatea unei vopsele, valoarea ei de întrebuințare este greu de determinat prin metodele de analiză obișnuită. De aceea s-au dezvoltat metode de încercare accelerate, metode indirecte din ansamblul căror să ne putem face o idee cât mai exactă asupra produsului respectiv.

Uzual se folosesc metode de determinare pentru:

- proprietăți optice (culoare, luciu, puterea de acoperire și colorare etc.);
- proprietăți fizice (greutate specifică, viscozitate, consistență, finețe, aspect, indice de ulei etc.);
- proprietăți mecanice ale peliculelor (duritate, rezistență la abraziune, adeziune, flexibilitate, alungire etc.);
- proprietăți chimice ale peliculelor (durată de uscare, rezistență la apă, produse chimice, agenți biologici, foc);
- teste accelerate.

În tabelul 9.1. sînt înscrise principalele metode de determinare standardizate sau normate în țara noastră.

Tabelul 9.1. Metode de analiza standardizate privind produsele de vopsire [2, 3, 4]

Nr. crt.	Denumirea metodei de determinare	Domenii de utilizare	STAS
0	1	2	3
1.	Timp de scurgere	Lacuri și vopsele	STAS 2096-68
2.	Categoria de pericol inflamabilitate	Lacuri și vopsele	STAS 11196-79
3.	Finețe de frecare	Vopsele	STAS 6081-72
4.	Durată de uscare	Lacuri și vopsele	STAS 2875-75
5.	Putere de acoperire	Lacuri și vopsele	STAS 2043-73
6.	Indice de tixotropie	Lacuri și vopsele	STAS 10022-75
7.	Viabilitate produse cu mai mulți componenți	Lacuri și vopsele	STAS 10030-75
8.	pH-metrie	Lacuri și vopsele	STAS 8619-70
9.	Determinare apă prin Karl Fischer	Lacuri și vopsele	STAS 7041-70
10.	Culoare Gardner	Lacuri	STAS 7544-60
11.	Culoare Hazen	Lacuri	STAS 9010-71
12.	Indice refracție Pulfrich	Lacuri	STAS 420-49
13.	Indice refracție Abbe	Lacuri	STAS 7573-66
14.	Determinare coordonate tricromatice a culorilor	Vopsele	STAS 6880-74
15.	Determinarea culorii peliculelor prin comparare cu etalonul	Vopsele	STAS 11274-79
16.	Analiza spectrografică de emisie		STAS 5177-56
17.	Rezistență la abraziune	Pelicle	STAS 2188-74

Tabelul 9.1. (continuare)

0	1	2	3
18.	Rezistență la ulei mineral	Pelicule	STAS 2994-69
19.	Luciu (reflexie reglată)	Pelicule	STAS 10157-75
20.	Aderența peliculelor	Idem	STAS 3661-65
21.	Capacitate de întindere	Idem	STAS 3084-73
22.	Comportare pelicule la expunere naturală	Idem	STAS 7974-67
23.	Conținut în volatile și nevolatile	Lacuri, vopsele, rășini sintetice	STAS 10053-75
24.	Duritate cu pendulul	Pelicule	STAS 2538-73
25.	Elasticitate Erichsen	Pelicule	STAS 3046-68
26.	Flexibilitate	Pelicule	STAS 2312-66
27.	Grosime peliculă	Pelicule	STAS 10219-75
28.	Rezistență la lumină (xenotest)	Pelicule	STAS 10306-75
29.	Rezistență la lovire	Pelicule	STAS 2851-73
30.	Rezistență la lichide	Pelicule	STAS 2313-76
31.	Rezistență la variații de temperatură	Pelicule	STAS 2489-69
32.	Viscozitate Laray	Cerneluri poligrafice	STAS 8940-71
33.	Conținut în apă	Cerneluri	STAS 6104-59
34.	Intensitate de culoare	Cerneluri	STAS 6082-70
35.	Putere de acoperire	Cerneluri	STAS 6105-70
36.	Timp de scurgere	Cerneluri	STAS 8931-71
37.	Durată de uscare	Cerneluri	STAS 7279-75
38.	Viscozitate Brookfield	Cerneluri	STAS 8939-71
39.	Putere de colorare	Pigment anorganic	STAS 7948-67
40.	Substanțe solubile în apă	Idem	STAS 7948-78
41.	Umiditate	Idem	STAS 7948-67
42.	Reziduu pe sită	Idem	STAS 7948-67
43.	Indice de absorbție ulei	Idem	STAS 7948-67
44.	Culoare prin compararea cu etalonul	Idem	STAS 7948-67
45.	Putere de acoperire	Idem	STAS 7948-75
46.	pH-ul suspensiei apoase	Idem	STAS 7948-67
47.	Capacitate de dispersare	Idem	STAS 7948-67
48.	Densitate relativă	Idem	STAS 7948-70
49.	Rezistență la acizi	Idem	STAS 7948-70
50.	Stabilitate și rezistență la căldură	Idem	STAS 7948-71
51.	Stabilitate termică (scădere rigiditate dielectrică)	Idem	STAS 7948-78
52.	Idem (pierderea de masă)	Lacuri electroizolante	STAS 10242-75
53.	Idem (formarea de fisuri)	Idem	Idem
54.	Rezistență la surse fierbinți uscate	Idem	Idem
55.	Aderență la suport	Lacuri mobilă	STAS 6000-70
56.	Rezistență la produse lichide	Idem	STAS 6000-71
57.	Rezistență la șoc termic	Idem	STAS 6000-77
58.	Rezistență la lovire	Idem	
59.	Rezistență la zgîriere	Lacuri mobilă	STAS 6000-70
60.	Rezistență la imprimare	Idem	Idem
61.	Rezistență la lumină	Idem	Idem
62.	Tipuri de protecție climatică	General	STAS 6692-79
63.	Rezistență la ceață salină	Pelicule	STAS 8393-77
64.	Rezistență la mucegai	Idem	STAS 8393-78
65.	Rezistență la frig	Idem	STAS 8393-77
66.	Împărțirea climatică a pământului în scopuri tehnice	Idem	
67.	Rezistență la căldură umedă	Idem	STAS 6535-62
68.	Rezistență la acțiunea nisipului și prafului	Idem	STAS 6745-71
			STAS 6826-63

9.2. DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR OPTICE

9.2.1. Luciul

Luciul conform definiției CIE este proprietatea direcțional selectivă de reflexie care produce gradul în care poate fi văzută ca suprapusă pe o suprafață, lumina reflectată sau imaginea unui obiect [1,8].

Luciul se măsoară de obicei prin cantitatea de lumină incidentă reflectată cu ajutorul goniofotometrelor sau a glossmeterelor prevăzute cu celule fotoelectrice.

Luciul se determină la unghiuri de incidență fixe (reflexie reglată) de obicei 45° și 60° dar și la alte unghiuri (de exemplu 20° sau 85°). Unghiul este măsurat față de perpendiculara pe peliculă.

Alegerea unghiului de incidență depinde de scopul urmărit astfel:

- unghiul de 85° este ales pentru evaluarea peliculelor cu luciu scăzut (care au sub 30% la unghiul de 60°);
- unghiul de 60° este ales pentru o evaluare generală a luciului, pentru compararea peliculelor cu luciu mediu spre ridicat și pentru determinarea unghiului cel mai potrivit pentru măsură;
- unghiul de 20° este ales pentru diferențierea peliculelor cu luciu foarte ridicat ca de exemplu: emailurile auto.

Luciul se poate exprima prin procentul de lumină reflectată sau prin contrastul dintre lumina reflectată și cea reflectată difuz. Acest al doilea mod

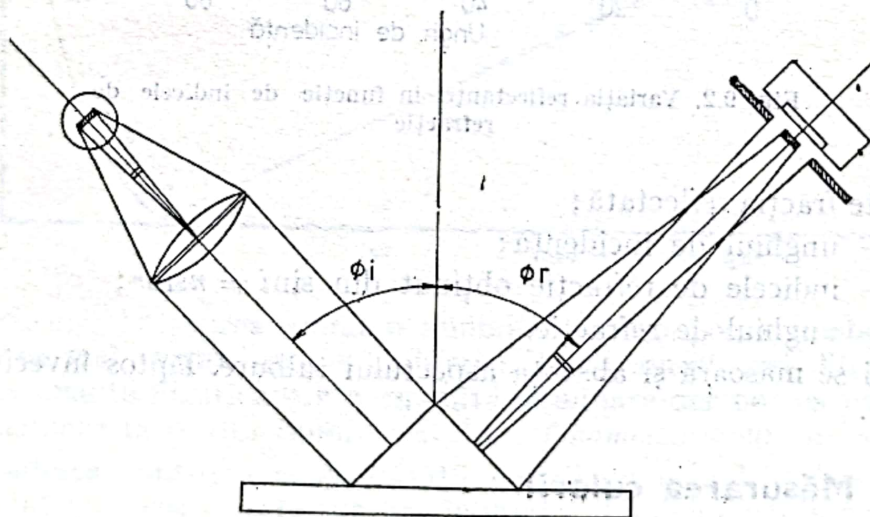


Fig. 9.1. Glossmeter

de exprimare arată relația dintre luciul dat de reflexie, factorul de reflectanță și aspect. El explică de ce un obiect negru apare mai lucios decât unul alb care are același grad de luciu determinat cu glossmetrul. La obiectul negru cantitatea de lumină reflectată nu este micșorată de reflexia difuză din jurul locului de măsurare.

Fracția de lumină care se reflectă este calculată din ecuația lui FREDENHOLM, combinată cu ecuația lui SNELL:

$$R = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\cos \theta_i - \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_i}}{\cos \theta_i + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_i}} \right)^2 + \left(\frac{n^2 \cos \theta_i - \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_i}}{n^2 \cos \theta_i + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_i}} \right)^2 \right]$$

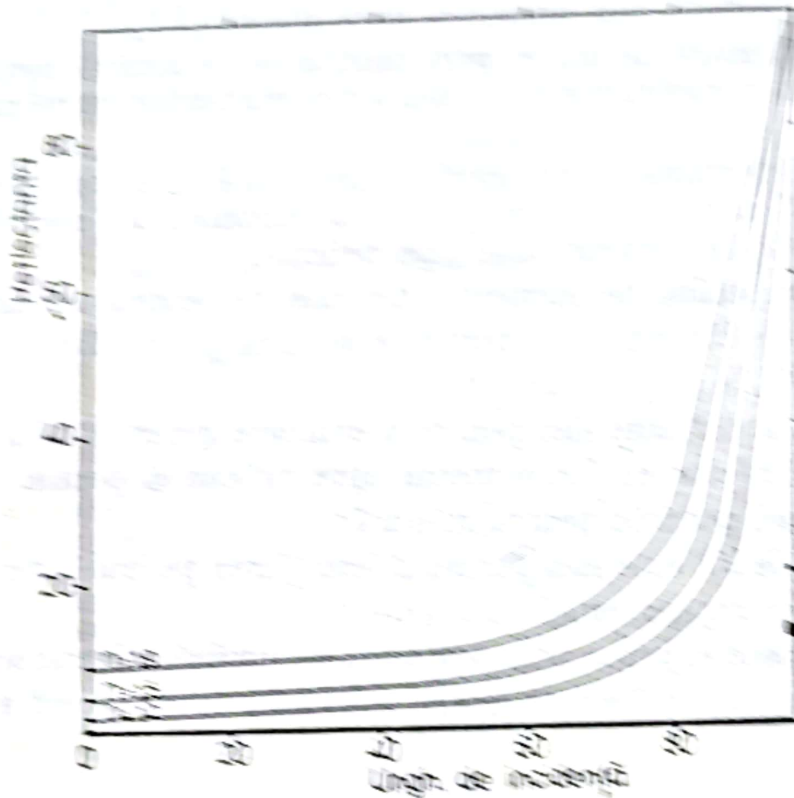


Fig. 9.2. Variația reflectanței în funcție de unghiul de incidență.

R — fracția reflectată;

θ_i — unghiul de incidență;

n — indicele de refracție, obținut din $\sin \theta_i = n \sin \theta_r$;

θ_r — unghiul de refracție.

Unghiul de incidență și alungirea spectrală trebuie, după procedura noastră de reflectie.

9.2.2. Măsurarea culorii

Culoarea unei pelicule depinde nu numai de reflectanța spectrală a acesteia ci și de natura luminii în care este observată pelicula, și sensibilitatea spectrală a ochinului celui ce o privește.

Pentru a standardiza operațiile de evaluare a culorii CIE (Comisia Internațională a Iluminării) a stabilit în 1931 trei iluminări standard (A = lampă obișnuită cu Wolfram, B și C surse artificiale similare sursei solare care C este lipsită complet de raze ultraviolete). În 1963 CIE a adoptat trei surse de iluminare standard notate cu litere D notată de două cifre care sunt

Fracția de lumină care se reflectă este calculată din ecuația lui FRESNEL: combinată cu ecuația lui SNELL:

$$F = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\cos i - \sqrt{n^2 - \sin^2 i}}{\cos i + \sqrt{n^2 - \sin^2 i}} \right)^2 + \left(\frac{n^2 \cos i - \sqrt{n^2 - \sin^2 i}}{n^2 \cos i + \sqrt{n^2 - \sin^2 i}} \right)^2 \right]$$

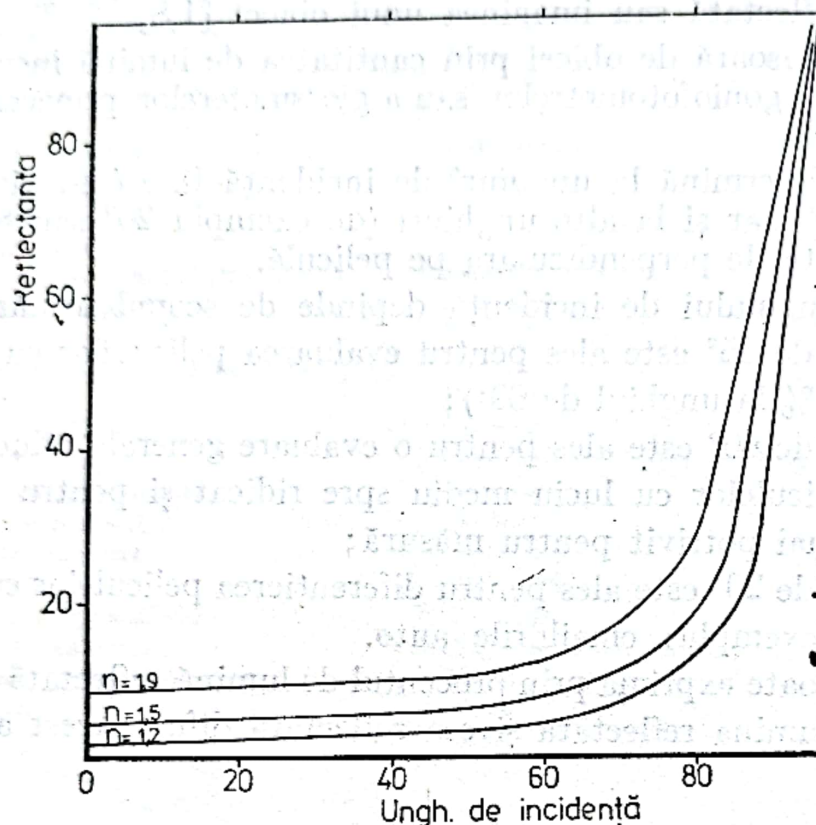


Fig. 9.2. Variația reflectanței în funcție de indicele de refracție

F este fracția reflectată;

i — unghiul de incidență;

n — indicele de refracție obținut din $\sin i = n \sin r$;

r — unghiul de refracție.

Uneori se măsoară și absența aspectului tulbure, lăptos învecinat zonei de reflecție.

9.2.2. Măsurarea culorii

Culoarea unei pelicule depinde nu numai de reflecția spectrală a acesteia ci și de natura luminii în care este observată pelicula, și sensibilitatea spectrală a ochiului celui ce o privește.

Pentru a standardiza operațiile de evaluare a culorii CIE (Comisia Internațională a Iluminării) a stabilit în 1931 trei iluminări standard (A = lampă obișnuită cu Wolfram, B și C aceiași utilizând anumite filtre dintre care C este lipsit complet de raze ultraviolete). În 1963 CIE a adoptat noi surse de iluminare standard notate cu litera D urmată de două cifre care sînt

corelate cu temperatura culorii respective (D_{65} , D_{75} mai albastrui, $D_{51.5}$ mai galbui). Temperatura culorii este o măsură subiectivă a cromaticității. Ea este exprimată în grade Kelvin și reprezintă temperatura la care o sursă încălzită emite raze de o anumită nuanță. Iluminarea standard A are o temperatură de 2 854 K, B are 4 870 K iar C are 6 750 K.

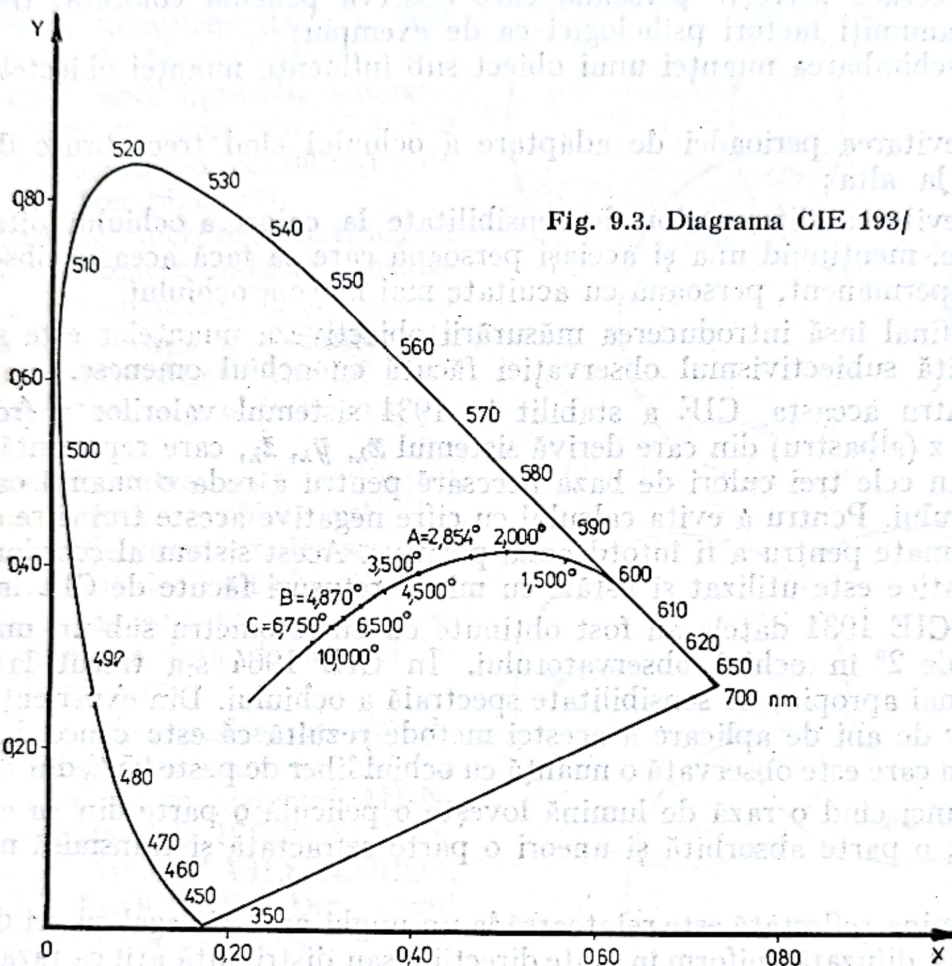


Fig. 9.3. Diagrama CIE 1931/

O peliculă de vopsea avînd o anumită nuanță poate fi obținută prin amestecarea mai multor pigmenți diferiți. Două amestecuri diferite pot da o anumită nuanță identică sub o anumită iluminare dar pot da două nuanțe neasemănătoare la o altă iluminare. Acest fenomen se numește *metamerism*. Cel mai adesea controlul conformității culorii cu ochiul se face observînd pelicula etalon cu cea testată sub trei iluminări (lumina de zi, lumină de lampă cu vapori de mercur, lumină de lampă cu neon).

Razele ultraviolete și cele infraroșii pot influența modul în care vedem o nuanță a unei pelicule. Unele materiale au proprietatea de a deveni fluorescente cînd sînt iradiate cu raze ultraviolete care sînt invizibile cu ochiul liber. Aceste materiale cînd sînt iradiate cu raze ultraviolete le vor transforma în raze vizibile și vor crește reflectanța aparentă a peliculei. Foarte multe materii prime pentru vopsele prezintă fluorescență (în afară de pigmenții propriu zis fluorescenti) de exemplu: litoponul are fluorescență slabă verde

închis, colofoniul maleinizat una slab albăstruie, uleiul de în fiert gălbuie pe când cei mai mulți pigmenți anorganici nu prezintă deloc fluorescență. De asemenea peliculele absorb sau emit raze infraroșii. Pe această proprietate se bazează o tehnică specială de producere a vopselelor pentru camuflaj având aceeași reflexie în infraroșu ca și mediul înconjurător, pentru a nu fi detectate prin fotografiere sensibilă la raze infraroșii.

În ceea ce privește persoana care observă pelicula colorată, trebuie evițați anumiți factori psihologici ca de exemplu:

— schimbarea nuanței unui obiect sub influența nuanței obiectelor alăturate;

— evitarea perioadei de adaptare a ochiului când trece brusc de la o nuanță la alta;

— evitarea diferențelor de sensibilitate la culori a ochiului diferitelor persoane, menținând una și aceeași persoană care să facă această observație în mod permanent, persoană cu acuitate mai mare a ochiului.

În final însă introducerea măsurării obiective a nuanțelor este singura care evită subiectivismul observației făcută cu ochiul omenesc.

Pentru aceasta, CIE a stabilit în 1931 sistemul valorilor x (roșu), y (verde), z (albastru) din care derivă sistemul $\bar{x}_\lambda$, $\bar{y}_\lambda$, $\bar{z}_\lambda$, care reprezintă cantitățile din cele trei culori de bază necesare pentru a reda o nuanță oarecare a spectrului. Pentru a evita calculul cu cifre negative aceste trei cifre au fost transformate pentru a fi întotdeauna pozitive. Acest sistem al coordonatelor tricromatice este utilizat și astăzi cu micile retușuri făcute de CIE în 1964.

În CIE 1931 datele au fost obținute cu un fotometru sub un unghi de privire de 2° în ochiul observatorului. În CIE 1964 s-a trecut la unghi de 10° mai apropiat de sensibilitate spectrală a ochiului. Din experiența celor peste 40 de ani de aplicare a acestei metode rezultă că este concordantă cu modul în care este observată o nuanță cu ochiul liber de peste 95% din oameni.

Atunci când o rază de lumină lovește o peliculă o parte din ea este reflectată, o parte absorbită și uneori o parte refractată și transmisă mai departe.

Lumina reflectată este reîntoarsă la un unghi numeric egal cu cel de incidență sau difuzată uniform în toate direcțiile sau distribuită atît ca rază reflectată cît și ca raze difuze (anumită reflexie reglată și reflexie difuză). Reflexia reglată (reflexia în oglindă) conferă peliculei luciul iar cea difuză nuanța și luminozitatea.

Date privind reflexia și transmisia culorilor se obțin cu ajutorul spectrofotometrelor.

Obținerea unei nuanțe se poate face folosind cele trei culori de bază (roșu, albastru, verde).

Dacă trimitem trei raze monocromatice în culorile de bază (culorile aditive de bază) de mai sus pe un carton alb la întretăierea suprafețelor luminate de ele se obține culoarea albă, iar la întretăierea a numai două din ele culorile complementare ale celei de a treia.

Obținerea unei nuanțe se poate face principial, pe două căi, prin aditie sau prin substracție.

În primul sistem, cele trei raze în culorile aditive de bază sînt îndreptate spre carton și se ajustează intensitatea fiecăreia în parte pînă se obține nuanța

cerută. Este sistemul utilizat în televizoarele în culori unde cele trei culori de bază (roșu, verde, albastru) sunt depuse uniform pe suprafața tubului cinescop.

În metoda substractivă pe carton sunt proiectate cele trei culori complementare de bază (galben, purpuriu, verde-albăstrui).

Cînd cartonul este iluminat cu lumină albă și intensitatea celor trei culori complementare a fost bine aleasă la întretăiere se va obține negru deci lipsa de culoare.

Ca urmare, orice nuanță poate fi obținută dintr-o combinație de alb și cei trei pigmenți.

Cînd se încearcă clasificarea culorilor trebuie luate în considerare nu numai nuanța ci și luminozitatea și saturația ei. Nuanța este rezultatul percepției ochiului care categorisește ceea ce observă în spectrul solar.

Luminozitatea este atributul datorită căruia un obiect este judecat că reflectă mai multă sau mai puțină lumină decît alt obiect.

Saturația este atributul care exprimă diferența față de un gri cu aceeași luminozitate.

Există mai multe sisteme de clasificare și vizualizare a nuanțelor dintre care cităm sistemul MUNSSELL, OSTWALD, ISCCNBS, DIN, BS, FS, Atlasul VILLALOBOS, Atlasul G. PLOCHERE, Dicționarul MAERZ & REA — PAUL.

Sistemul MUNSSELL (ASTM Method D 1335) are forma unui arbore al cărui trunchi numit „VALUE” reprezintă luminozitatea (0 = negru ideal; 10 = alb ideal), nuanța numită „HUE” este poziția pe circumferința cilindrului, divizată de la 1 la 100 iar saturația numită „CHROMA” este distanța radială de la axa centrală (de la 1 la 10). O valoare în sistemul Munsell este desemnată printr-un grup de litere pentru nuanță (R, YR, Y, GY, G, BG, B, PB, P, RP) urmat de o cifră care reprezintă „Value” și o altă care reprezintă „Chroma” despărțite printr-o linie înclinată (de exemplu BG/5/9). O cartelă de culori Munsell cuprinde 1 450 dreptunghiuri în nuanțe lucioase și 1 146 în nuanțe mate.

Sistemul OSTWALD cuprind 24 foi cu cîte 28 de nuanțe plus 6 seturi cu cîte 2—7 nuanțe așezate sub forma unor triunghiuri. Sistemul DIN este bazat pe sursa de iluminare C a CIE și dă pentru fiecare mostră nuanța, saturația și luminozitatea (F, S, D, precum și corespondența în notație CIE (x, y, Y)

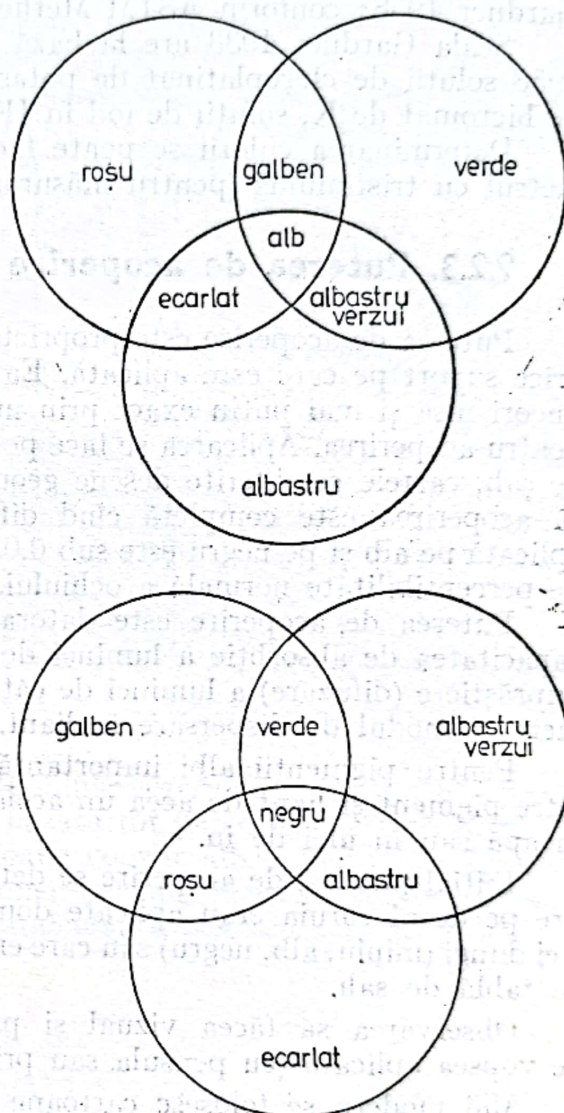


Fig. 9.4. Aditivarea culorilor

Un caz special îl constituie culoarea lichidelor (uleiuri vegetale, uleiuri minerale, firnisuri, lacuri, solvenți, rășini sintetice). De obicei se folosesc etaloane lichide (reinoite la anumite intervale de timp) așezate în eprubete pentru comparare.

Există mai multe scări de comparare ca de exemplu: Gardner 1933; Gardner 1958; conform ASTM Method D 1544; ASTM Method D 1500.

Scala Gardner 1933 are la bază soluții de zahăr caramelizat, Gardner 1958 soluții de cloroplatinat de potasiu. Mai există scări cuprinzând soluții de bicromat de K, soluții de iod în IK etc.

Determinarea culorii se poate face cu spectrofotometrul sau cu colorimetrul cu tristimulus (pentru măsurarea culorii vezi și cap 3 — pigmenti).

9.2.3. Puterea de acoperire

Puterea de acoperire este proprietatea unei vopsele de a acoperi complet orice suport pe care este aplicată. Ea se exprimă de obicei în kg/m^2 , m^2/kg uneori însă și mai puțin exact prin numărul de straturi de vopsea necesară pentru acoperirea. Aplicarea se face pe suprafețe vopsite în alb și negru (tablă de șah, cartele cu diferite desene geometrice) sau gri și negru. Se consideră că acoperirea este completă când diferența de reflectanță între vopseaua aplicată pe alb și pe negru este sub 0,02 (raport de contrast) care este limita de perceptibilitate normală a ochiului. [1,2,],

Puterea de acoperire este datorată unui complex de factori cum sint capacitatea de absorbție a luminei de către pigment și liant, capacitatea de împrăștiere (difuzare) a luminei de către pigment, mărimea particulei de pigment și modul de dispersare în liant.

Pentru pigmentii albi importantă este diferența de indice de refracție între pigment și liant de aceea un acelaș pigment acoperă mai bine în aer ca în apă sau în ulei de in.

Inițial puterea de acoperire se determina prin vopsirea pe un geam subțire pe dosul căruia erau aplicate două dungi (alb, negru, gri — negru) sau trei dungi (miniu, alb, negru) sau care era aplicat pe un carton vopsit sub formă de tablă de șah.

Observarea să făcea vizual și prin cântărire se determină cantitatea de vopsea aplicată (cu pensula sau prin stropire).

Mai modern se folosesc cartoane vopsite alb, negru cu diferite desene (cartoane Morest) pe care se aplică vopseaua în de gradeu ipină nu se mai observă un contrast între dunga neagră și cea albă sau gri (cu ochiul liber sau cu aparatul). Se măsoară grosimea peliculei în acest punct. Criptometrul Pfund este un aparat care determină puterea de acoperire absolută. El este format dintr-o sticlă neagră cu suprafața mată (A) avind la mijloc un șanț transversal (2 mm adincime, 1 cm lățime). Începind de la extremitatea stângă a șanțului se află o scală milimetrică imprimată pe sticlă. Se folosește o placă de sticlă C transparentă a cărei suprafață inferioară este mată. La capătul ei se găsește un umăr de metal D sudat la placa C.

Între placa C și A se introduce vopseaua și se deplasează spre stînga pînă linia de demarcație devine invizibilă. Se citește diviziunea la care a ajuns scala C și din raportul între distanță și înălțimea lui D se calculează puterea de acoperire. Totuși criptometrul chiar modernizat este un aparat care nu

dă rezultate suficient de reproductibile și măsoară puterea de acoperire numai a vopselei umede care poate diferi de aceea a celei uscate.

Studiile cele mai aprofundate ale teoriei acoperirii prin pelicule au fost făcute de KUBELKA — MUNK (vezi cap. 3 pigmenți) cu rezultate astăzi universal acceptate și utilizate.

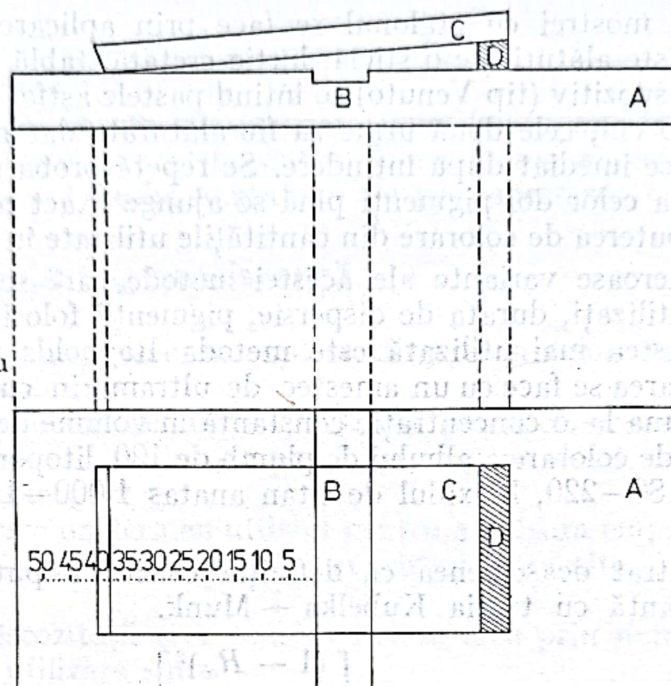


Fig. 9.5. Criptometru Pfund

ASTM Method D 2 805 pentru determinarea puterii de acoperire a vopselelor (necromatice și cromatice) este bazată tot pe ecuațiile lui Kubelka — Munk și folosește ori aplicarea pe cartoane vopsite alb — negru sau pe sticlă neagră măsurându-se R_{∞} reflectanța unei pelicule suficient de groase încât un adaos de grosime nu mai schimbă reflectanța (reflectivitatea).

9.2.4. Puterea de colorare

Puterea de colorare este capacitatea unui pigment de a colora o vopsea standard sau un alt pigment. Când este vorba de un pigment alb se mai numește și putere de decolorare [1,2].

Factorii care influențează puterea de colorare a unui pigment sînt ca și în cazul puterii de acoperire indicele de refracție a pigmentului, mărimea particulelor, gradul de dispersare al pigmentului dar și capacitatea de absorbție a luminii propriie pigmentului colorat respectiv.

Determinarea puterii de colorare se face prin amestecarea îngrijită a pigmentului în cauză fie cu oxid de zinc sau bioxid de titan (în cazul pigmenților colorați și a celor negri) fie cu negru de fum sau albastru ultramarin în cazul pigmenților albi. Pigmentii pot fi amestecați sub formă de pulbere după aceea dispersați în liant sau amestecați sub forma unor paste mono-pigment în liant ceea ce este preferabil.

Amestecarea pigmentilor cu liantul se poate face cu spatula (sau șpaclul), cu moară automată (cu două discuri de sticlă), cu mașina de frecat cu trei valțuri de laborator, cu mori tip Red Devil. Important este a avea o amestecare constantă ca forță, viteză și durată, măsurabilă și repetabilă.

Din acest punct de vedere Hoover Automatic Muller și Red Devil sint cele mai apreciate.

Compararea mostrei cu etalonul se face prin aplicarea unor cantități din cele două paste alături, pe o sticlă, hîrtie cretată, tablă etc. cu o spatulă lată sau cu un dispozitiv (tip Venuto) se întind pastele astfel încît să se obțină o lățime de 2—5 cm, cele două urme să fie alăturate dar nu să se acopere. Aprecierea se face imediat după întindere. Se repetă proba cu cantități diferite de amestec a celor doi pigmenti pînă se ajunge exact nuanța etalonului și se calculează puterea de colorare din cantitățile utilizate în mostră și etalon.

Există numeroase variante ale acestei metode care se deosebesc între ele prin lianții utilizați, durata de dispersie, pigmentii folosiți pentru decolorare. Dintre acestea mai utilizată este metoda Reynolds pentru pigmenti albi la care colorarea se face cu un amestec de ultramarin cu barită și se lucrează întotdeauna la o concentrație constantă în volume de pigment. Luînd ca bază puterea de colorare a albului de plumb de 100, litoponul are 500—700, oxidul de zinc 180—220, bioxidul de titan anatas 1 000—1 300 iar cel rutil 1 500—1 800.

S-a demonstrat deasemenea că definiția clasică a puterii de colorare este în concordanță cu teoria Kubelka — Munk.

$$PC_{mostră} = \frac{k \cdot 2R_{\infty}}{(1 - R_{\infty})^2} = \left[\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \right]_{etalon} \times PC_{etalon}$$

unde R_{∞} este reflectivitatea, k — constantă și PC — puterea de colorare.

Cea mai importantă aplicație a puterii de colorare este nuanțarea obiectivă pe calculator.

9.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

9.3.1. Greutate specifică, densitate

Este o valoare importantă în industria de vopsele unde majoritatea materiilor prime sint cumpărate în greutate, cîntărite la fabricație însă unde produsele finite au rațiuni volumetrice de utilizare și foarte frecvent sint vîndute în volume [1,2].

Densitatea este cantitatea de material existentă în unitatea de volum (g/ml) iar greutatea specifică este raportul densității cu apa (pentru lichide și solide).

Greutatea specifică a lichidelor se determină cu picnometrul, balanța Mohr — Westphall sau cu densimetrul iar a materialelor solide (de exemplu pigmentii) cu picnometrul sau prin centrifugare.

În afara picnometrelor obișnuite de laborator folosite la determinarea greutății specifice a solvenților, plastifiantilor, lianților și mai ales a pigmentilor există și picnometre industriale pentru determinarea operativă la produse finite (vopsele, emailuri).

La testarea pigmentilor trebuie ținut seama că trebuie eliminat cât mai complet aerul existent în granulele de pigmenti pentru a se avea o măsură cât mai exactă.

Aceasta se obține prin vacuum sau prin dispersare într-un liant și extragerea aerului dislocuit.

Uneori se mai determină și greutatea specifică aparentă în stare tasată sau netasată necesară mai ales pentru determinarea necesarului de spațiu de depozitare și a volumului aparatelor de predispersare.

9.3.2. Viscositate, consistență

Reologia este știința care se ocupă cu curgerea și deformarea materialelor, mai ales a celor lichide.

În funcție de modul de curgere, lichidele pot fi clasificate în newtoniene și nnewtoniene care la rândul lor pot fi cu curgere plastică, pseudoplastică, dilatantă sau tixotrope.

Consistența este un termen utilizat pentru a măsura empiric proprietatea de curgere a unui lichid, termen utilizat curent între altele și în industria de lacuri și vopsele.

Măsurarea viscozității și a consistenței se face prin numeroase metode. Printre cele mai utilizate sînt:

- viscozimetre cu capilară;
- viscozimetre cu orificiu de curgere;
- viscozimetre rotative;
- viscozimetre cu bilă;
- viscozimetre cu bulă de aer;
- viscozimetre specifice.

Viscozimetrul capilar este bazat pe legea lui POISEUILLE corectată

$$\eta = \frac{\pi p R^4 t}{8 V L} = \frac{Q V}{8 \pi L t} \quad \text{unde}$$

η este viscozitate absolută, p — diferența de presiune, R — raza capilarei (cm), t — timpul, L — lungimea capilarei (cm), V — volumul de lichid (ml), Q — densitatea lichidului. Din aceeași categorie fac parte și plastometrele (tip BINGHAM-GREEN etc.) care pot măsura lichide cu viscozități mari,

Viscozimetrele cu orificiu de curgere sînt utilizate în industrie, sînt ușor de manipulat și dau date suficiente pentru uzul industrial. Dintre acestea sînt cupele viscozimetrice (STAS, ISO, DIN, FORD, ASTM, ZAHN, GOST etc.), viscozimetrele ENGLER, REDWOOD, SEYBOLT utilizate mai ales în industria petrolieră.

Cupele viscozimetrice bazate toate pe același principiu dau diferențe mici între ele (10—20%) așa că pot fi utilizate alternativ și dau date comparabile. Important este de a alege diametrul orificiului de curgere în așa fel încît să nu rezulte durate de scurgere nici prea lungi nici prea scurte, să se stabilizească clar cînd se citește în final (scurgerea totală, întrerupere fir etc.), să

se stabilească și menține în timpul determinării temperatura de lucru (20, 23, 25° sau alta).

Viscozimetrele rotative sînt specifice vopselelor și determină proprietățile reologice ale lichidelor newtoniene. Ele folosesc diverse tipuri de corpuri de rotire și statoare și lucrează la diferite viteze deci diferite forțe de forfecare. Cele mai utilizate sînt viscozimetrele BROOKFIELD, STORMER, ROTO VSKO, FERRANTI-SHIRLEY, CONE and PLATE, ICI-ROTOTHINNER, BRABENDER etc. Cu ele se poate determina și tixotropia și se pot face studii reologice complete. Ele necesită de obicei cantități mult mai mici de produs decît cupele viscozimetrice.

Viscozimetrele cu bilă se folosesc pentru soluții de rășini. Dintre acestea cel mai cunoscut este viscozimetrul HÖPPLER. Este cunoscut deasemenea și viscozimetrul cu bilă pentru soluții de nitroceluloză.

Viscozimetrele cu bulă de aer sînt folosite pentru lichide newtoniene sau aproape newtonienă și ele constau dintr-o serie de eprubete etalon (scară de viscozitate GARDNER — HOLDT) de la 0,005 Stokes la circa 1 100 Stokes cu care se compară produsul de încercat introdus într-o eprubetă identică și comparînd viteza de ridicare a bulei de aer.

Alte viscozimetre speciale utilizate în sectorul de vopsele mai sînt mobilometrul (care măsoară viteza de coborîre a unui piston într-un cilindru umplut cu materialul de testat sub acțiunea unei greutăți), viscozimetrul LARAY pentru cerneluri (care măsoară viteza de coborîre a unei bare rotunde de oțel printr-un inel plin cu cerneală), flowmetrele, pieptenii pentru determinat tendința de formare de perdele pe suprafețe verticale etc. [1,2,7].

9.3.3. Finețea. Gradul de dispersare

Determinarea fineței particulelor de pigmenti și vopselelor pulbere (finețe medie, distribuția particulelor în funcție de diametru), a mărimii particulelor de emulsie, a fineței sau gradului de dispersare a vopselelor și emailurilor este extrem de importantă.

Metodele de determinare pot fi examinarea la microscop (0,2—100 μm), la microscopul electronic, prin sitare, prin sedimentare (gravitațional, , centrifugal, ultracentrifugal), prin metode fotometrice (turbidimetrie etc.).

Examinarea cu microscopul se aplică atît pigmentilor cît și vopselelor și se face prin citire directă sau numărare folosind eventuale scale gradate.

Sitarea este o metodă care durează mult, operația putînd fi mai mult sau mai puțin mecanizată. Ea poate clasifica pigmentul în porții cu diferite mărimi ale particulelor sau poate stabili cantitatea de pigment mai mare de o anumită dimensiune (determinarea reziduiului pe sită).

Balanțele de sedimentare (de ex. tip MARTIN) permit măsurarea modului în care o dispersie omogenă de pigment într-un lichid se sedimentează sub acțiunea forței gravitației sau forței centrifuge.

Turbidimetria este o metodă fotometrică prin care se determină cantitatea de lumină vizibilă care trece printr-un vas conținînd o dispersie, la un moment dat.

Aparatul COULTER — COUNTER este bazat pe faptul că în momentul în care o particulă este suspendată într-un lichid conductibil electric, schimbă rezistența între cei doi electrozi. Trecînd particulele dintr-o suspensie prin-

tr-un orificiu de anumită dimensiune ele pot fi numărate. Cu acest aparat se determină distribuția mărimii particulelor unei vopsele în pulbere.

Cea mai utilizată metodă pentru determinarea gradului de dispersie al unei vopsele sau email este aceea a grindometrelor. Acestea au un șanț cu adâncime variabilă (de la 0 la 50 sau 100 μ) în care se introduce vopseaua. Aceasta este egalizată cu ajutorul unei lame iar la suprafața vopselei se poate clar citi adâncimea la care particulele de pigment din vopseaua corespund acestei adâncimi. De obicei, grindometrele sînt gradate în microni, dar pot fi și în mils (miimi de țol) sau gradații (de exemplu NORTH sau HEGMAN). Grindometrele sînt instrumente simple și ușor de utilizat care dau indicații suficiente privind finețea de dispersie (gradul de frecare) a unei vopsele sau email. [1,2]

9.4. PROPRIETĂȚI MECANICE ALE PELICULEI

9.4.1. Pregătirea peliculelor pentru încercări

Pentru a obține pelicule suficient de uniforme ca grosime și proprietăți se folosesc pistoale automate de stropire la care se controlează grosimea peliculei prin viteza de deplasare a pistolului în fața plăcii care se vopsește. Aceste pistoale dau rezultate reproductibile de lucru (distanță, presiune, etc.) fiind perfect constante și ușor de reglat.

O a doua metodă este aceea a trăgătoarelor de diferite forme. Trăgătoarele au o fantă de o anumită dimensiune (aceea a filmului ud pe care dorim să le obținem). Pentru dimensiunile standard dorite există cîte un trăgător sau acesta are mai multe laturi (2—4) cu diferite dimensiuni. Vopseaua se introduce în interiorul trăgătorului care este mișcat pe placa ce urmează a fi vopsită în mod cît mai uniform [1,6].

Peliclele se pot obține și prin turnare pe plăci iar filme detașabile se obțin prin aplicare pe o suprafață de mercur, de aluminiu sau polietilenă.

9.4.2. Durata de uscare

Este o determinare foarte subiectivă și încă foarte mult discutată. Există mai multe stadii de uscare a unei pelicule, iar în funcție de liant și tip de vopsea mai multe tipuri de uscare: la atingere, la praf, la apăsare (uscare superficială), completă, în adâncime (pentru a putea fi manipulat), pentru a putea fi revopsit etc. În funcție de liant, o peliculă este suficient de uscată pe cînd o altă peliculă cu același aspect pentru un alt liant nu este suficient de uscată (de exemplu un lac pe bază de clorcauciuc și unul alchido-melamic cu uscare la cuptor).

În afară de metoda organoleptică (apăsarea cu degetul și zgîrierea cu unghia) care la persoane experimentate este suficient de corectă, există metode normate și la noi în țară precum și în alte standarde (ASTM, DIN, ISO etc.) care utilizează hîrtii sau pulberi (nisip, oxid de fier, bile de sticlă) peste care se așează o greutate și după un anumit timp se observă ce urme a lăsat pe peliculă.

Durata de uscare este foarte puternic influențată de mediul în care ea este urmărită (temperatură, umiditate relativă, lumină, circulația aerului) influența lor fiind de obicei mai importantă decât a metodei utilizate.

S-a încercat mecanizarea și obiectivizarea acestei determinări inventându-se aparate ca sicametrul LARAY, aparatul GARDNER (Drying Time Recorder), aparatul ERICHSEN etc. care utilizează fie zgirieri cu un ac, fie cu alte tipuri de scule și examinarea urmei pe care acestea le lasă pe peliculă în timpul uscării [1].

Uneori durata de uscare este măsurată indirect ca durata de timp în care se ajunge până la o anumită duritatea a peliculei.

9.4.3. Măsurarea grosimii peliculei

Deoarece grosimea peliculei influențează direct atât durata ei de viață, de protecție cât și proprietățile sale mecanice și chimice este important a fi măsurată atât în stare umedă cât și după uscare [1,2,3,4].

Grosimea peliculei umede (a filmului) se măsoară cu ajutorul unor aparate cu dinți, ace sau șanțuri de diferite mărimi care sînt aplicate pe film și se observă care este primul dinte sau șanț neatins de vopsea și ultimul atins de vopsea. Grosimea peliculei uscate se poate determina destructiv sau nedestructiv. Cel mai cunoscut aparat destructiv este acela cu ac mobil și cadru în care două din picioarele acestui cadru se sprijină pe peliculă, acul intrînd cu ușurință într-un spațiu în care pelicula a fost îndepărtată.

Aparatele nedestructive sînt bazate pe un flux magnetic (elcometrele) sau pe baza influenței substratului metalic asupra inductanței sau altor caracteristici electrice. Acestea sînt aparate care dau rezultate bune și sînt necesare în controlul modului în care a fost executată vopsirea pe utilaje mari, poduri, vagoane, construcții metalice etc.

9.4.4. Duritatea

Unei pelicule de vopsea i se cere printre altele să-și mențină forma originală și să nu fie deformată sau distrusă ca urmare a acțiunii unor forțe externe [1]. Această proprietate este măsurată indirect prin metodele fizico-mecanice convenționale denumite determinarea durității, flexibilitate, rezistență la șoc.

Denumirea de duritate este foarte răspîndită dar foarte neclară ca conținut științific (în ceea ce privește peliculele de vopsele) și depinde și de foarte mulți factori nelegați de vopseaua propriu-zisă (temperatura la care se face determinarea, suportul pe care este aplicată vopseaua, grosimea peliculei).

De-a lungul timpurilor s-au elaborat metode care determină duritatea prin rezistența la zgiriere (scratch), apăsare (indentation), apăsare și balanșare (pendulum).

Duritatea determinată prin apăsare (indentation) este o măsură a rezistenței peliculei cînd este deformată de un corp apăsător pe ea și este cea mai apropiată de conceptul teoretic. Ea este legată de rigiditatea materialului sau mai degrabă de modulul său de elasticitate.

În afară de vechea metodă de apăsare cu unghia se utilizează în acest scop aparate cu PFUND Indentor, KNOOP, WALLACE, BUCHHOLZ, INOUE, TUKON. Ea este calculată astfel:

$$\text{KNOOP} = \frac{G}{A} = \frac{G}{7,028 \cdot 10^{-2} \cdot L^2} \quad [\text{kg/mm}^2]$$

în care: G este greutatea aplicată, A — suprafața pe care se aplică $= L^2$.

Corpul cu care se face apăsarea are diferite forme (conică, sferică, romboedrică etc.) și este constituit din materiale dure (cuart, diamant, safir, etc.) care sînt apăsate pe peliculă cu greutatea din ce în ce mai mari. Se măsoară greutatea necesară pentru a trasa o urmă de un anumit diametru.

Duritatea prin zgîriere se determină cu aparate tip CLEMEN, TABER, du PONT dar mai ales ușor reproductibil și suficient de conform cu realitatea prin zgîriere cu o serie de creioane avînd duritatea de la 6 B (cel mai moale) la 9 H. Zgîrirea se face cu creionul ascuțit dar ros pe o hîrtie abrazivă, aplecat la 45° , apăsător cu o anumită greutate.

Duritatea cu pendulul tip PERSOZ, KÖNIG sau cu balansierul SWARD sînt curent utilizate în industrie. Cu aceste aparate se măsoară timpul în care oscilațiile unui pendul (sau balansier) sînt amortizate atunci cînd reazimele pendulului (2 bile de oțel sau corpul balansierului) se mișcă pe suprafața peliculei. Greutatea pendulului Persoz este de 500 g (durata amortizării mișcării între 12 și 4°), a pendulului König este de 200 g (amortizare de la 6 la 3°).

În general, rezultatele obținute prin cele trei tipuri de metode clasifică în aceeași ordine diferitele pelicule după cum rezultă din cîteva exemple date în tabelul 9.2.

Tabelul 9.2. Corelația metodelor de determinare a durității [5,7]

Peliculă nr.	KNOOP	SWARD	CREION (fabricat de firma)		
			A	B	C
1	3,09	2,4	6 B	6 B	4 B
2	2,61	22	4 B	4 B	3 B
3	9,23	50	F	HB	HB
4	17,4	54	F	H	2 H
5	21,0	60	2 H	4 H	3 H

Tabelul 9.3. Influența suportului asupra durității [5]

Peliculă	Suport		
	Aluminiu	Oțel	Sticlă
Suportul fără peliculă	25,8	40,2	50
Lac ulei uretanizat	19,4	23,8	23,6
Lac poliuretan	17	23,8	27
Grund de interior	11	12,4	14
Vopsea emulsionată	3,8	4	5,2

Duritate Sward la 23°C , 50% RH, număr oscilații.

Duritatea se determină de obicei pe pelicule aplicate pe sticlă, dar și pe tablă sau lemn specificîndu-se neapărat suportul, grosimea peliculei, temperatura de determinare și umiditatea relativă a aerului. Fără acestea, datele obținute nu sînt comparabile. Se dau cîteva exemple în tabelul 9.3.

O diferență de $3-5^\circ\text{C}$ poate modifica o duritate Persoz cu 10–30% (de exemplu 150 secunde în loc de 210 secunde).

9.4.5. Rezistența la abraziune

Rezistența la abraziune este foarte importantă la vopselele pentru parchet, ziduri, mobilă, automobile, marcare rutieră, utilaje, avioane etc. Ea este legată strîns de alte caracteristici ale peliculei ca duritatea, modulul de elas-

ticitate, rezistența la întindere etc. Ea reprezintă capacitatea unei pelicule de a rezista la acțiuni mecanice ca eroziunea, frecarea care tind să desprindă materialul de la suprafața peliculei [1,2,3,4].

Determinarea se face prin mai multe tipuri de metode: căderea unui abraziv, suflarea unui abraziv, rotirea sau mișcarea de du-te vino a unui disc, eroziunea apei.

Dintre acestea cele mai utilizate sînt:

— aparatul GARDNER în care nisipul cade dintr-o pîlnie printr-un tub pe o peliculă înclinată la 45° și se măsoară cantitatea de nisip necesară pentru a distruge pelicula;

— GRAVELOMETER-ul unde se suflă pietricele sau piulițe de șurub peste peliculă;

— BELL cu disc rotativ;

— TABER în care discul cu peliculă se rotește trecînd pe sub două roți cu abraziv.

Testele de rezistență la abraziune pot fi făcute și în mediu umed.

9.4.6. Aderența

Pentru a măsura aderența unei pelicule la un suport se determină forța necesară pentru a desprinde această peliculă de pe suport [1,2,3,4].

Determinările cele mai vechi foloseau desprinderea cu ajutorul unei lame de cuțit (de exemplu: cu aparatul ROSSMANN) care desprinde pelicula de pe suport.

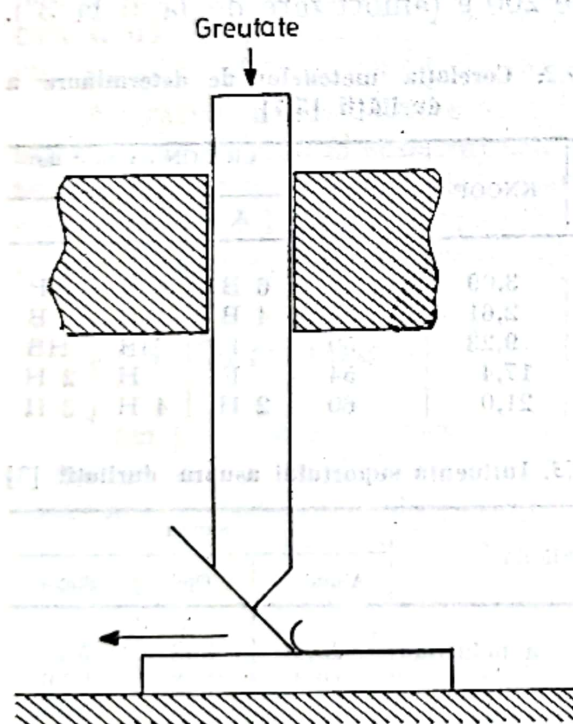


Fig. 9.6. Aparatul Rossman

Astăzi se folosește acțiunea combinată de zgîriere și desprindere prin metoda grilei cu sau fără bandă adezivă.

Cu (sau fără) ajutorul unui aparat se fac 11 tăieturi paralele distanțate la 1,2 sau 3 mm, apoi alte 11 tăieturi la aceeași distanță perpendiculare pe primele. Se formează astfel 100 de pătrățele și se măsoară procentul de pătrățele desprinse la simpla atingere cu degetul sau sub acțiunea tragerii cu o bandă adezivă. De asemenea se observă profilul tăieturii (netedă, zdrențuită etc.).

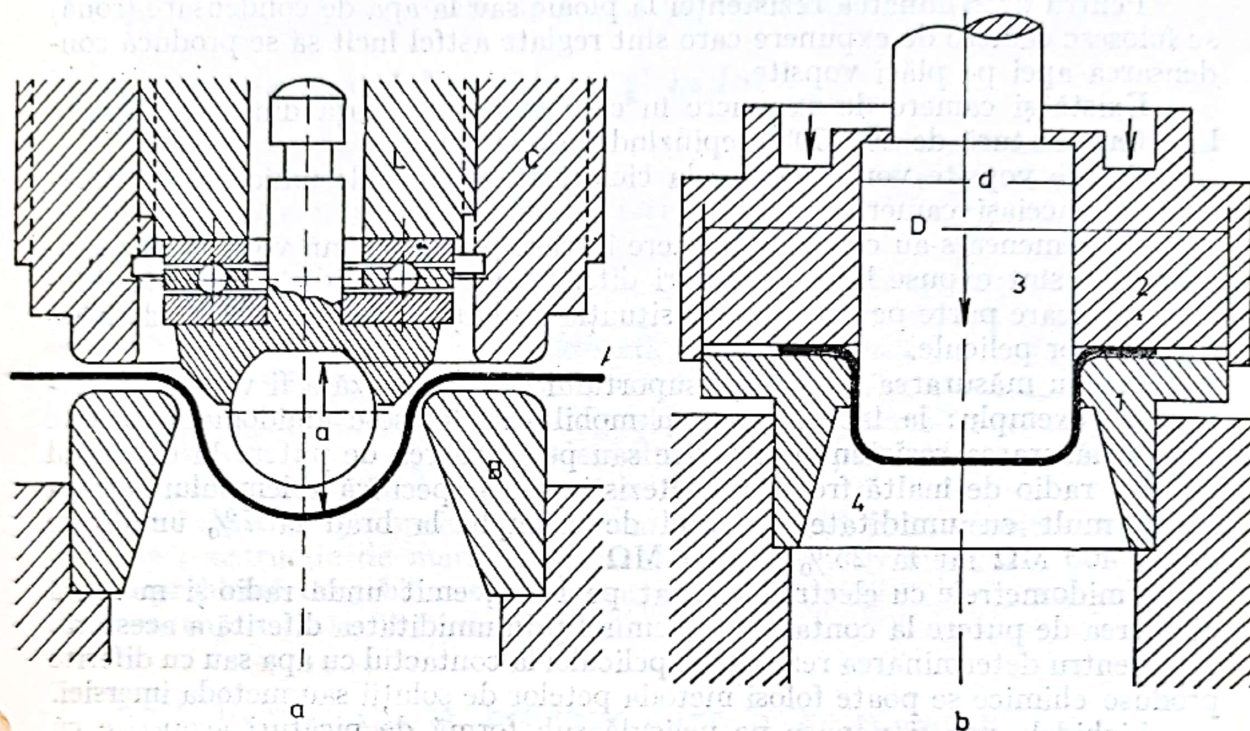
Mai există determinări în care două piese sînt lipite cu însăși vopseaua de analizat și apoi se măsoară cu un dinamometru forța de desprindere.

9.4.7. Flexibilitate, elasticitate, rezistență la lovire

Flexibilitatea unei pelicule este determinată prin îndoirea suportului vopsit pe un dorn cu un anumit diametru sau un corp conic, la 360° , fără a se deforma vizibil. Flexibilitatea peliculei depinde atît de capacitatea ei de întindere dar și de aderența ei de suport. Ea măsoară de fapt rezistența peliculei la crăpare, desprindere și la deformarea suportului.

Elasticitatea (numită impropriu astfel) este mai degrabă o probă privind capacitatea de deformare a peliculei [1,2,3,4].

Ea se determină cu aparatul ERICHSEN cu ajutorul căruia tabla este ambutisată cu ajutorul unui cap sferic (ambutisare normală) sau cilindric (ambutisare adâncă). Se măsoară adâncimea de ambutisare la care pelicula crapă. Ea măsoară de fapt suplețea peliculei și aderența ei pe suport.



9.7. Testul de ambutisare

Rezistența la lovire se determină prin lovirea peliculei sau a suportului care are pe verso aplicată pelicula cu o greutate care cade liber de la o anumită înălțime. Mărind înălțimea de la care cade greutatea se notează momentul în care pelicula crapă.

Există aparate cu greutăți de 0,5; 1 sau 2 kg cu diferite forme ale corpului care lovește. Rezultatul este dat în $\text{kg} \times \text{cm}$.

9.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE ALE PELICULELOR

9.5.1. Rezistență la apă și produse chimice

Peliculele trebuie să aibă o bună rezistență la apă pentru a avea o bună rezistență la coroziune.

Rezistența la apă se poate determina măsurând permeabilitatea ei la vapori, observând efectul apei condensate sau stropite din afară pe peliculă precum și prin bășicarea cauzată de apa care pătrunde prin suport dacă acesta este permeabil la apă.

De asemenea se mai determină rezistența la imersare continuă în apă distilată, apă de la robinet la temperatura camerei sau la temperaturi mai ridicate (de exemplu 40°C).

Permeabilitatea, respectiv viteza de transmitere a vaporilor de apă ($g/24 h \times m^2$) se determină pe pelicule libere fixate pe gura unui borcan conținând o substanță care absoarbe apă (de exemplu: clorură de calciu anhidră). Se măsoară creșterea de greutate după 24 ore și se raportează la o peliculă de $1 m^2$. Se poate proceda și umplind borcanul cu apă și determinând pierderea în greutate într-o atmosferă controlată (50% RH).

Pentru determinarea rezistenței la ploaie sau la apa de condensare (rouă) se folosesc camere de expunere care sînt reglate astfel încît să se producă condensarea apei pe plăci vopsite.

Există și camere de expunere în care se obține ceață din apă distilată la o temperatură de $40-50^\circ$ (depinzînd de metodă).

Plăcile vopsite vor fi supuse la cicluri alternative de umiditate și uscăciune în aceeași cameră.

Deasemenea s-au construit camere în care plăci de lemn vopsite pe o singură față sînt expuse la temperaturi diferite și chiar umidități relative diferite pe fiecare parte pentru a imita situația reală și a stabili tendința de bășicare a unor pelicule.

Pentru măsurarea umidității suportului care urmează a fi vopsit (important de exemplu: la lacurile pentru mobilă) se folosesc umidometre bazate fie pe măsurarea rezistenței electrice sau pe pierderea de putere în domeniul undelor radio de înaltă frecvență. Rezistivitatea specifică a lemnului variază foarte mult cu umiditatea ea fiind de exemplu la brad la 7% umiditate de $22\ 400 M\Omega$ iar la 25% de $0,5 M\Omega$.

Umidometrele cu electrod aplicat pe lemn, emit unde radio și măsoară pierderea de putere la contactul cu lemnul prin umiditatea diferită a acestora.

Pentru determinarea rezistenței peliculei la contactul cu apa sau cu diferite produse chimice se poate folosi metoda petelor de soluții sau metoda imersiei.

Lichidele pot fi depuse pe peliculă sub formă de picături acoperite cu o sticlă de ceas pentru a împiedica evaporarea lor. După terminarea duratei de expunere (1/2, 1, 8, 24 ore sau mai mult), lichidul se îndepărtează prin absorbire cu hîrtie de filtru sau cu o cirpă uscată. La nevoie se curăță urmele rămase și se observă efectul produs asupra peliculei.

Se poate astfel determina rezistența peliculelor la apă distilată sau de robinet (la rece sau la cald), solvenți organici ca alcoolul etilic, acetona, benzina, soluții acide ca de exemplu acidul acetic, sulfuric etc. în diferite concentrații, soluții alcaline, soluții de detergenți, sucuri de fructe, grăsimi, uleiuri, băuturi alcoolice și nealcoolice, ruj de buze, muștar, creme, fructe, unt, brînzeturi, uleiuri de ungere, unsoare, lichide antiigel, lichide de polizat și lustruit în general toate produsele utilizate în gospodărie și în transporturi.

Se poate determina deasemenea rezistența sau mai bine zis compatibilitatea peliculelor cu materiale de lipire și de etanșare utilizate în secțiile de montaj ale fabricilor de autoturisme (probe de migrare).

Imersarea în apă sau diferite soluții sau lichide organice se poate face complet, parțial, numai în lichid sau în lichid și în vaporii săi, la presiuni normală sau ridicată, la temperatura camerei, la cald sau la temperatura de reflux a lichidului, un număr diferit de ore (pînă la 500—1 000) după care se constată efectul expunerii asupra aspectului peliculei și a unora din caracteristicile sale (luciu, aderență, duritate, elasticitate, culoare etc.).

O variantă a acestor metode, adeseori clasificată la un loc cu metodele de îmbătrînire este expunerea la ceață salină. În camere construite special

se atomizează continuu o soluție neutră de NaCl (sau o compoziție mai complexă imitând compoziția apei de mare), într-o anumită concentrație și la o anumită temperatură (variabilă după metodă). Plăcile vopsite și zgîriate pînă la metal cu un X sau un V) sînt expuse timp de 100—1 000 ore continuu acestei cețe saline. La anumite intervale de timp se determină modul în care a avansat rugina, dela zgîrietură, % de suprafața corodată, tendința de bășicare și se compară cu o scală tipizată (conform ASTM sau SIS).

9.5.2. Rezistență la căldură și la foc

Vopselele ignifuge au rolul ca în cazul unui incendiu să întîrzie propagarea flăcării un timp suficient (20—30 minute) pentru a permite stingerea focului prin alte mijloace (de aceea termenul englez Fire retardant paints este mai apropiat de realitate). [1].

Există numeroase metode de încercarea capacității ignifuge a unei pelicule în care o placă vopsită de o dimensiune standard este supusă unei flăcări continue. Se determină de obicei durata de timp pînă cînd pelicula începe să se aprindă, viteza de propagare a flăcării la vopsea, durata de timp pînă cînd după îndepărtarea flăcării se stinge și pelicula, pierderea în greutate a peliculei și suportului, temperatura dezvoltată în timpul arderii pe fața peliculei și pe spatele plăcii vopsite.

S-au construit și tunele de foc în care se testează plăci vopsite sau materiale de construcție de mari dimensiuni (circa 8 metri lungime).

O problemă deosebită este rezistența peliculelor la căldură. Ea se determină în cuptoare încălzite la 200—600°C.

9.5.3. Rezistență la biodegradare a peliculelor

Biodegradarea vopselelor poate avea loc chiar în ambalaje (degradarea enzimatică a substanțelor de îngroșare celulozice și a proteinelor) sau în pelicule (atacul lor de bacterii sau ciuperci). [1].

Determinarea biodegradării vopselelor se face prin determinarea prezenței microorganismelor în vopsea (o porțiune de vopsea este introdusă într-o capsulă Petri în care se găsește un mediu de cultură, agar și extract de malț sau agar și alte substanțe nutritive). În cazul în care nu se găsesc microorganisme în vopsea cultura este contaminată artificial cu bacterii și introdusă într-un incubator. După 1, 2, 3, 7 zile se determină procentul de suprafață acoperit de bacterii.

Pentru determinarea rezistenței peliculei la ciuperci (mușegai etc.) se folosesc camere de climă cu 95—100% RH în care se introduc plăcile vopsite într-un vas plin cu pămînt inoculat cu spori de ciuperci uzuale (*Pullularia*, *Aspergillus*, *Penicillium* etc.). Durata încercării este de minim 4 săptămîni.

Se poate determina și capacitatea unor pelicule care conțin insecticide (de exemplu: vopsele pentru spitale) de a omori insecte: ca muște, țîntari etc.

O mențiune specială trebuie făcută pentru determinarea capacității anti-vegetative a vopselelor pentru fundul vapoarelor. De obicei se folosesc plute imersate în locuri speciale în mare, unde are loc o formare masivă de fouling (alge, scoici etc.).

Se măsoară grosimea și natura foulingului după anumite perioade de expunere.

9.5.4. Rezistența la intemperii

Pentru a putea prevedea capacitatea de protecție a unei pelicule în anumite condiții de exploatare sînt necesare în afara testelor descrise și pînă în prezent și unele teste de durată.

Determinarea rezistenței la intemperii a unei pelicule se poate face în condiții naturale sau accelerate:

9.5.4.1. Îmbătrînirea naturală

Comportarea peliculelor este diferită în funcție atît de condițiile climatice cît și în funcție de factorii distrugători suplimentari.

Factorii climatici mai importanți care contribuie la îmbătrînirea și degradarea peliculelor sînt soarele (în special razele ultraviolete), variațiile de temperatură (zi-noapte, vară-iarnă), umiditate (rouă, ploaie, zăpadă, polei).

Determinarea rezistenței la îmbătrînire naturală se face prin expunerea panourilor vopsite în standuri special amenajate. De obicei plăcile sînt expuse într-un unghi de 45° spre sud. Se folosesc uneori și panouri cu unghiuri variabile care depind de data și longitudinea localităților unde se face expunerea. În unele stații de expunere se utilizează și oglinzi care reflectînd lumina soarelui măresc de circa 8 ori iluminarea pe peliculă (sistemul EMMAQUA).

Stațiile de expunere se montează în climate diferite (continental, rece, tropical, umed, tropical uscat) iar în fiecare dintre acestea la malul mării, pe munte, la cîmpie etc. De asemenea se construiesc stații în localități rurale, orașe, incinta uzinelor etc. de cele mai multe ori corelat cu viitoarea utilizare a vopselelor.

Concomitent se înscrie anual (pe baza datelor zilnice) orele de expunere la soare, la umbră, la ploaie, zăpadă, temperaturile maxime, minime, medii și alte date utile.

În mod periodic (mai des în primele 3 luni, apoi mai rar), se controlează plăcile și se notează evoluția aspectului, luciului, durtății, aderenței, puritatea nuanței, apariția defectelor (bășici, crăpături, coroziune, cratere, eroziune), capacitate de murdărire. Pentru multe din aceste defecte ASTM, ISO și alte organizații de standardizare au elaborat standarde de comparare (ex. grad de rugină, de bășicare, crăpare etc.).

9.5.4.2. Îmbătrînirea artificială

Dat fiind că expunerea la îmbătrînire naturală este de foarte lungă durată s-au imaginat și construit aparate de îmbătrînire artificială care permit reducerea duratei testelor la 1—5 luni.

Dintre cele mai cunoscute aparate de acest fel sînt:

- Weather-O-meter-ele unde plăcile montate pe un cadru rotitor sînt expuse luminei unui arc electric de cărbune cuplată cu ploaie artificială;
- Xenotest unde plăcile sînt expuse luminii unor lămpi cu exnon;
- Camere de climă unde se imită climatul tropical uscat, umed, rece, continental etc. prin variația umidității relative și temperaturii;
- Camere tip KESTERNICH pentru expunere la atmosferă poluată cu SO_2 , CO_2 etc.

10. CULOAREA ACOPERIRILOR

[1, 2, 3, 4]

Principiile de determinare a culorii unui pigment, vopsea sau email au fost expuse în cap. 3 și 9, de asemenea modul de a utiliza aceste principii la formularea rețetelor de producere a emailurilor pornind de la pigmentii de bază și etalonul dorit.

În ultimii ani, procedeul de nuanțare obiectivă s-a răspândit nu numai la marile întreprinderi producătoare de vopsele ci și la cele mijlocii.

În general, instalațiile construite sînt diferite depinzînd de profilul de fabricație al uzinei respective (vopsele pentru consumul gospodăresc sau vopsele pentru industrie).

Realizarea unui sistem de nuanțare obiectivă pentru vopsele utilizate în gospodărie necesită organizarea nu numai a producției ci și a desfacerei pentru realizarea unui număr cit mai mare de cereri sortimentale și de nuanțe. Se poate prezenta ca exemplu fabrica MONICOLOR a întreprinderii TIKKURILAN din VANTAA — Finlanda [4].

Întreprinderea are două linii de fabricație complet automatizate una pentru emailuri alchidice și una pentru vopsele emulsionate.

Pentru a se putea realiza automatizarea fabricației s-au stabilit în prealabil următoarele:

- tipuri de produse care se vor fabrica (5 serii de emailuri alchidice și 5 emulsionate, o serie de paste de nuanțe valabile pentru toate celelalte 10 serii);

- raționalizarea modului de ambalare (numai volumetric; în ambalaje de 1/3, 1, 3, 10 și 30 litri dintre care primele ambalaje (1/3, 1 și 3 litri) au același diametru avînd numai înălțimea diferită; ambalaje nelitografiate ci etichetate; ambalajele pînă la 3 litri sînt ambalate automat în folie retractabilă);

- raționalizarea prezentării în magazine și utilizarea de mijloace mecanice și precise existente în fiecare magazin pentru obținerea nuanței dorite deci adoptarea sistemului nuanțe de bază — pastă de nuanțare — mașini de nuanțare.

Întreprinderea a elaborat cartele de nuanțe (156 nuanțe) împreună cu rețetele de amestecare în volume pornind dela culorile de bază (alb, negru, maro) cu cele 11 paste de nuanțare).

Pasta se injectează în cutie cu ajutorul unui aparat de dozare volumetric (în cutie se află loc pentru maxim de pastă prevăzută în nuanțator).

Fabrica Monicolor produce deci nuanțe de bază (în special alb) din cele 10 serii, pastele de nuanțare și le livrează magazinelor odată cu aparatele de nuanțare, cartelele de nuanțare calculate pe tip de ambalaj.

Conducerea fabricației se face dela un punct central de control pe baza rețetelor primite de la laborator.

În cazul producerii vopselelor industriale liniile de fabricație sînt mai complicate dat fiind varietatea mai mare a produselor și cerințelor de calitate mai stricte și mai variate. În acest caz se realizează emailuri mono-pigment prin a căror amestecare pe baza datelor laboratorului de nuanțare se obțin emailurile finite.

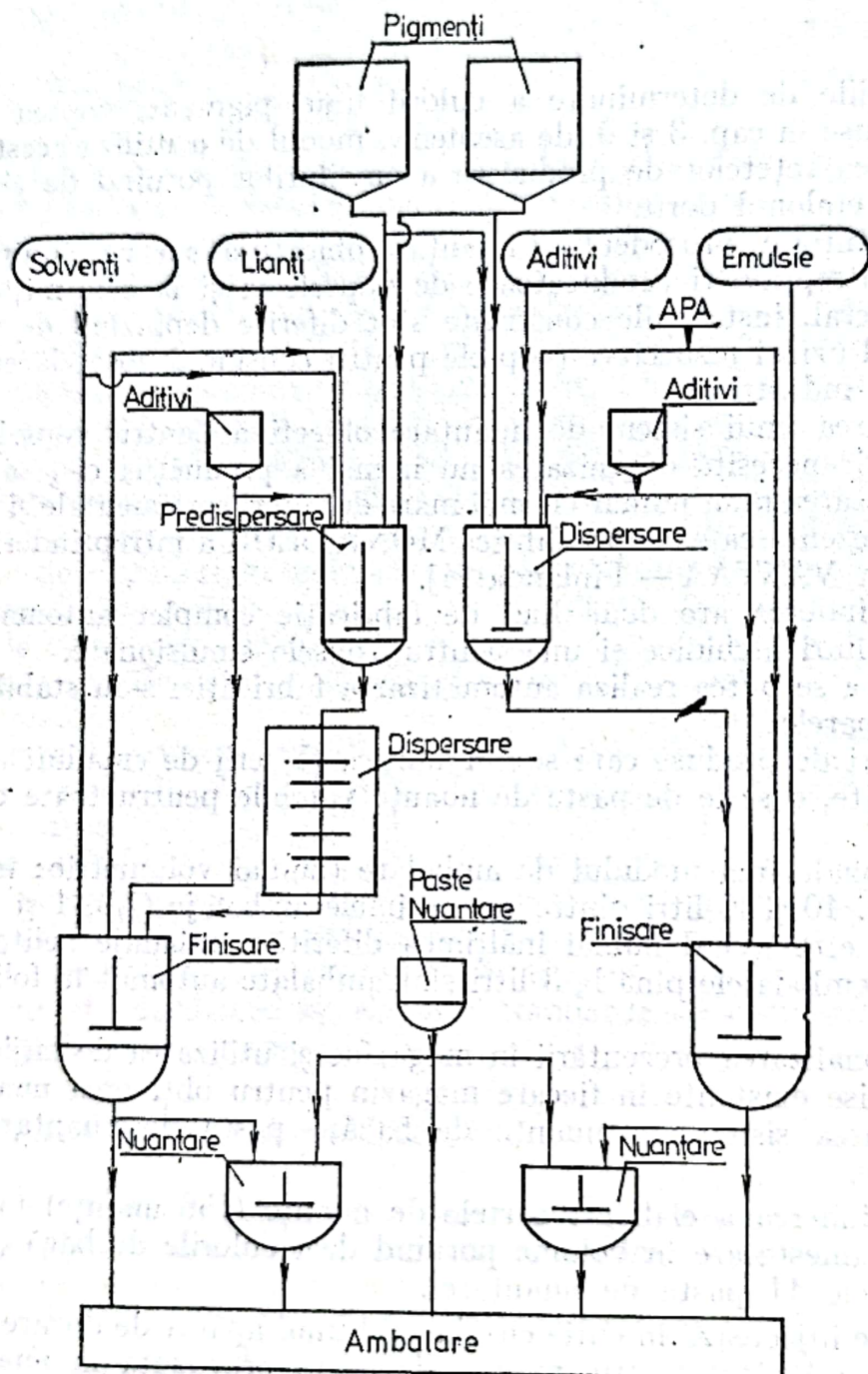


Fig. 10.1. Organizarea unei fabrici de vopsele moderne.

Unele fabrici (de exemplu: IVI-Milano) completează această organizare de fabricație cu un centru al culorii care permite alegerea nuanțelor, design-ul noilor automobile, mijloace de transport, ambalaje etc. Acest centru

al culorii constă dintr-un televizor în culori cuplat cu un simulator al oricărei nuanțe pe diferite desene sau obiecte.

Se poate astfel proiecta pe ecranul televizorului silueta unui automobil și se poate varia nuanțele între alb și negru prin toate nuanțele colorate nu numai pentru exteriorul lui și pentru interior (tablou de bord, scaune etc.) pentru ca designer-ul să poată alege sistemul de nuanțe potrivit.

În momentul alegerii se citesc datele fiecărei nuanțe în parte și ele se reconstituie apoi pentru a fi lansate în fabricație.

B I B L I O G R A F I E

CAPITOLUL 1

1. Pauling, L., ș.a., *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry*, Mc Graw-Hill Book Co., New York (1960).
2. Schenkel, J. H., Kitchener, J. A., *Trans Faraday Soc.*, 56, 161 (1960).
3. Kitchener, J. A., Prosser, A. P., *Proc. Roy. Soc* 242, 403 (1957).
4. Penner, W. A., Castro, A. J., *Essential of Modern Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation — New York (1965), p. 252—254.
5. Small, P. A., *J. Appl. Chem.* (London), 3,71 (1953).

CAPITOLUL 2

1. Carothers, *Chem. Revs.*, 8, 353 (1931).
2. Carothers, W. H., *Trans. Farad. Soc.*, 32, 39 (1936).
3. Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3083 (1941).
4. Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1877 (1936).
5. Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, 11, 45 (1943).
6. Billmeyer, F. W., *Textbook of polymer science*, Wiley Interscience New York 1971, p. 266.
7. Flory, P. J., *Fundamental Principles of Condensation Polymerization*, *Chem. Revs.* 39, 137—197 (1946).
8. Billmeyer, F. W., *Textbook of Polymer Science*, ediția 2-a, Wiley-Interscience New York 1971, p. 272—278.
9. Mark, H., Tobolsky, A. V., *Physical Chemistry of High Polymeric Systems*, Interscience Publishers, New York, 1950.
10. Standinger, H., *Polimerization*, Berlin, 1920.
11. Flory, P. J., *Mechanism of Vinyl Polymerization*, *J. Am. Chem., Soc.*, 59, 249—253 (1937).
12. Berington, J. C., ș.a., *The termination reaction in radical polymerization*, *J. Polymer Sci.* 12, 449—459 (1954).
13. Schildknecht, C. E., ș.a., *Ind. Eng. Chem.*, 39, 180—186 (1947).
14. Ziegler, K. ș.a., *Angew. Chem.*, 67, 426 (1955).
15. Natta, G., *J. Polymer Sci.*, 48, 219—239 (1960).
16. Ziegler, K., *Angew. Chem.* 76, 545—553 (1964).
17. Natta, G., *Science* 147, 261—272 (1965).
18. Alfrey ș.a. *Copolymerization*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1952 p. 32—40.
19. Melville, H. W. ș.a., *J. Polymer Sci.* 12, 461 (1954).
20. Greenly, R. Z., ș.a. *Macromolecule*, 2, 561—567 (1969).
21. Mertz, R., *J. Polymer Sci.* 5, 587 (1950).
22. Burnet, J., *Mechanism of Polymer Reactions*, Interscience, Publishers Inc., New York 1954 p. 350.
23. Mc. Bain, *Advances in Colloid Chemistry*, Vol. 1, Interscience Publishers, New York, 1942, p. 142.
24. Harkins, J., „*J. Chem. Phys.*“, 14, 47, (1946).

CAPITOLUL 3

1. Temple, C. Patton *Pigment Handbock*, vol. I, II, III, Wiley — Interscience, New York, 1973.
2. Erwin Hermann, *Handbuch fur den Pigmentverbraucher*, Curt Vincentz Verlag, Hannover, 1962.
3. Harrison, A.W.C. *The Manufacture of Lakes and precipitated Pigments*, Leonard Hill Ltd, London, 1957.
4. G. Zer, R. Rübencamp, *Handbuch der Farben — Fabrikation* Berlin 1930.

5. Hans Wagner, *Die Körperfarben*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1939.
6. Pierre Grandou, Paul Pastour, *Peintures et Vernis*, Herman, Paris, 1966 (2 vol.).
7. Champetier, G. Rabaté, H. *Chimie des Peintures*, Dunod, Paris 1956 (2 vol.).
8. Champetier, G. Rabaté H. *Physique des Peintures et Vernis*, DUNOD, Paris, 1961 (2 vol.).
9. Parfitt, G. D. *Dispersion of Powders in Liquids*, Elsevier Publ. Co, Ltd. Amsterdam 1969.
10. Herbst W. und Hunger, K. *Progress in organic coatings*, 6,2., 105—210 și 3,211—270 (1978).
11. Pollak, P. *Progress in organic coatings* 5,3 245—253 (1977).
12. Chromy I. Kaminsky, E. *Progress in organic coatings*, 6,1, 31—48, (1978).
13. Meyer, G. *Farbe und Lack*, 69, 7, 528—532 (1963).
14. Gartner, Dr. H., J.O.C.C.A. 46, (1963).
15. DEGUSSA, prospect Farbrusse, 1977.
16. * * * BASF, prospect Heliogen Pigments, 1966.
17. Brachet, M. Beddeleem, J. *Le MINIMUM et la CORROSION*, Centre d'information du Plomb, Paris, 1958.
18. * * * BAYER, prospect Active Anticorrosion Pigments (Calcium Ferrit AC 5071 and Zinc Ferrit — AG 5070).
19. BYK MALINKRODT, informare tehnică, Theorie et pratique de la flotation F. Haselmayer, 1971.
20. Dr. Willy Herbst, *Farbe und Lack*, 77, 11, 1072—1080 și 12 1097—1203.
21. * * * Hoechst, informare tehnică, J. Steier, Organische Pigmente und Zubereitungen und deren Einsatz in der Lackindustrie 1977.
22. Orban, N., *Pigmenți anorganici*, Editura Tehnică, București, 1974.
23. Riese, W. A., *Metall-Lacke*, Verlag W. A. COLOMB, Stuttgart, 1965.
24. Fancutt, F., *Corrosion prevention control* 17, 2, 18—20 (1970).
25. Ammons, V. V., IEC, 4, 40 (1963).
26. Crowl, V. T., *Review of current literature*, 9, 545 (1964).
27. Belenkii, E. F., Risekin, I. V., *Chimia și tehnologia pigmenților*, Ed. Științifică și tehnică, pentru literatură în domeniul chimiei, Leningrad, 1949.
28. * * * — Grundlagen und Anwendung von Kronos — Titandioxid — 1967.
29. Rodrigues, Allan, *J. of Coatings Technology*, 51, 648, 49—52 (1979).
30. Marcus Robert, *J. of Coatings Technology*, 51, 648, 53, 56 (1979).
31. * * * Metz — Explicarea cifrică a culorilor și a nuanțelor de culoare, lucrare nepublicată 1976.
32. * * * Metz — Măsurarea culorii, exprimarea diferențelor de culoare, toleranțe, lucrare nepublicată, 1977.
33. * * * Bayer, Sparte AC, Anwendungstechnik P, Verhalten von Zinkferrit AC 5070 und Calciumferrit AC 507, in Grundierungen (1978).
34. Kresse, P., *Double Liaison*, 280, 579—584 (1978).
35. * * * The American Association of Textile Chemists and Colorists and the Society of Dyers and Colourists, Colour Index, Research Triangle Park, North Carolina, 1963.
36. Walker, A. G., *Progress in organic coatings*, 7, 3, 279—288 (1979).
37. Banfield — *Progress in organic coating*, 7, 3, 253—278 (1979).
38. Topham, A., *Progress in organic coatings*, 5, 237—244 (1977).
39. Pollak, P., *Progress in organic coatings*, 5, 245—254 (1977).
40. Pierce, P. E., Holsworth, Rm., Boerio, F. J., *J. paint technol*, 39, 59 (1967).

CAPITOLUL 4

1. Blaga A., Robu C., *Chimia și tehnologia polimerilor pentru pelicule*, Ed. tehnică, București, 1977, p. 69.
2. Billmeyer, F. W., *Molecular Structure and Polymer Properties*, J. Paint Technol., 41, 3—16, 209 (1969).
3. * * * Philadelphia Club, Official Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs, 241, 579 (1944).
4. Mattiello, J. J., *Protective and Decorative Coatings*, John Wiley, New York, 1941, p. 661.
5. Payne, H. F., *Organic Coating Technology*, Vol. I. John Wiley and Sons, New York. 1965, p. 260.
6. Hildebrand, J. H., ș.a., *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold Publishing Corp. New York, 1950.
7. Burrell, H., „Off. Dig.” 27, 726 (1955).
8. Small, P. A. „J. Am. Chem. Soc.” 74, 4760—4767 (1952).
9. Hoy, R. L., „J. Paint Technol.” 42, 76—118 (1970).

10. Burrell, H., „Of. Dig.“ 29, 1069 (1957).
11. Reynolds, W. W., s.a., „Of. Dig.“ 29, 1174 (1957).
12. King, L. F., „Of. Dig.“ 35, 144 (1963).
13. Seneker, J. A., „Of. Dig.“ 33, 1329 (1961).
14. Hansen, C. M., „Färg Lack“ 7, 169 (1964).

CAPITOLUL 5

15. Thinius, K., *Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1963, p. 23.
16. Stiekney, P. B., și Cheyney, L.E., „J. Polymer Sci.“ 3, 231 (1948).
17. Dannis, M. L. „J. Appl. Physics“ 21, 510 (1950).
18. Payne, H. F., *Organic Coating Technology*, Vol. I. John Wiley and Sons, New York, 1965, p. 393.

CAPITOLUL 6

1. Erwin Hermann, *Handbuch für den Pigmentverbraucher*, Curt Vincentz Verlag, Hannover, 1962.
2. Hans Wagner, *Die Körperfarben*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1939.
3. Pierre Grandou, Paul Pastour, *Peintures et Vernis*, Hermann, Paris, 1966 (2 vol.).
4. Parfitt, G. G. *Dispersion of Powders in Liquids*, Elsevier Publ. Co., Ltd, Amsterdam, 1969.
5. Menneson, P. *Technologie de la Fabrication dans les Industries de Dispersion*, EREC, Puteaux, 1977.
6. Riese, V. A, *Metall-Lacke*, Verlag W. A. COLOMB, Stuttgart. 1965.
7. Daniel F. K. *Double Liaison*, decembrie (1969).
8. Kittel, H. *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, vol 3 Verlag, W.A. COLOMB, Berlin 1976.

CAPITOLUL 7

1. Pierre Grandou, Paul Pastour. *Peintures et Vernis*, Hermann, Paris, 1966 (2 vol.).
2. Champetier G. Rabate, H. *Chimie des Peintures*, Dunod, Paris 1956 (2 vol.).
3. Champetier, G. Rabate, H. *Physique des Peintures et Vernis* Dunod, Paris, 1961 (2 vol.).
4. Hans Kittel. *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, vol. 3 Verlag W. A. COLOMB, Berlin 1976.

CAPITOLUL 8

1. Ward, I. M., *Mechanical properties of solid polymers*, John Wiley, Interscience, London 1971.
2. Ferry, I. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley, New-York, 1961.
3. Tabolsky, A. V., *Properties and structure of Polymers*, John Wiley, New York, 1960.
4. Nielsen, L. E., *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold, New York, 1962.
5. Ritchie, P. D., *Physics of plastics* Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1965.
6. Idem (1) p. 91.
7. Brunt, N. A., „Verfronick“ 28, 168 (1955).
8. * * * Idem (1) p. 81.
9. Brown, W. e., *Testing of Polymers*, vol. 4. Interscience Publishers, New York, 1969, p. 345.
10. Gettfreund K., „J. Paint Technol.“ 38, 733 (1966).
11. Asbeck, W. K. „Ind. Eng. Chem.“ 41, 1470 (1949).
13. Becker, J. C. s.a. „Offic. Dig.“ 28, 775 (1956).
12. Von der Poel E., *Rheod. Acta*, 1,198, 1958.
14. Gardner, H. A. și Sward G.G., „Paint Testing Manual“ Ed. 12, Gardner Laboratory Maryland 1962.
15. Bobalek, E. G., s.a. „Ind. Eng. Chem.“ 48, 1965 (1956).
16. Bueche, F., *Physical Properties of Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1962.
17. Gee, G. s.a., „Trans. Faraday Soc.“ 46, 1101 (1950).
18. Williams, H., „J. Oil Colour Chemists'Assoc.“ 44 (713) 1961.
19. Oosterhof, H. A., „J. Oil Colour Chemists'Assoc.“, 48 (256) 1965.



20. Carriek, L. L. ș.a., „Offic. Dig.“, 25, 105 (1953).
21. Rowe, G. W., „Appl. Mec. Rev.“ 13, 784 (1960).
22. Boley, M. E. ș.a. „Offic. Dig.“ 32, 984 (1960).

CAPITOLUL 9

1. Sward, G. G. *Paint Testing Manual*, ASTM, Philadelphia, 1972.
2. *** Buletin tehnico-științific LCCLC nr. 2 (1964).
3. *** Buletin tehnico-științific LCCLC nr. 34 (1972).
4. *** Buletin tehnico-științific LCCLC nr. 35 (1972).
5. Sato, K. *Progres in organic coatings*, 8,1,1—18 (1980).
6. Zosel, A. *Progress in organic coatings*, 8,1, 47—80 (1980).
7. Smith, W. T. *Official Digest*, 28, 232, (1956).

CAPITOLUL 10

1. *** Colorterminal der IVI in Mailand, Farbe und Lack, 85, 5, 399 (1979).
2. Vincentz, K. W. *Farbe und Lacke*, 82, 10, 961—(1976).
3. METZ — Contrafacerea unei culori etalon nuanțarea, computerizarea contrafacerii și nuanțarea, lucrare nepublicată, 1978.
4. Rosenlof, S. *Farbe und Lack*, 83, 2, 100—104 (1977).

